

Metallat-Ionen der 13. Gruppe als Chelatliganden

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Jochen Pauls
aus Leer/Ostfriesland

Marburg/Lahn 2000

vom Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 06.12.2000 angenommen.

Erstgutachter: Prof. Dr. B. Neumüller
Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Petz
Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2000

Meinen Eltern

Teile dieser Arbeit sind veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

- [1] J. Pauls, B. Neumüller;
Synthesen und Reaktionen von Aluminiumalkoxid-Verbindungen
Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 270.

- [2] J. Pauls, S. Chitsaz, B. Neumüller;
Chirale Gallium- und Indium-Alkoxometallate
Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 2028.

- [3] J. Pauls, B. Neumüller;
Amidohydridometalates of Aluminium
Inorg. Chem. **2001**, 40, 121.

- [4] J. Pauls, S. Chitsaz, B. Neumüller;
Synthesen und Verbindungen mit M-N-Bindungen (M = Li, Ga, In)
Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

- [5] J. Pauls, B. Neumüller;
Amidoverbindungen von Aluminium und Gallium
Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

Inhaltsverzeichnis

I Einleitung	1
II Ergebnisse und Diskussionen	3
1 Aluminiumalkoxide und Alkoxometallate der 13 Gruppe	3
1.1 Einleitung	3
1.2 Aluminiumalkoxide	4
1.3 $[\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3]_4$ (1)	5
1.3.1 Darstellung und Eigenschaften	5
1.3.2 Infrarotspektroskopie	7
1.3.3 NMR-Spektroskopie	8
1.3.4 Massenspektrometrie	8
1.3.5 Kristallstruktur	9
1.4 $[\text{}^c\text{HexOAl}\{\text{Al}(\text{O}^c\text{Hex}_2)_4\}_2]$ (2)	11
1.4.1 Darstellung und Eigenschaften	11
1.4.2 Infrarotspektroskopie	11
1.4.3 NMR-Spektroskopie	13
1.4.4 Massenspektrometrie	13
1.4.5 Kristallstruktur	14
1.5 Lewis-Säure-Basereaktionen der Alkoxide	17
1.5.1 Einleitung	17
1.6. $[\{\text{Cs}(\text{THF})_2\}\{\text{Cs}(\text{THF})\}\{\text{Al}(\text{O}^c\text{Hex})_4\}_2]_n$ (3)	18
1.6.1 Darstellung und Eigenschaften	18
1.6.2 Infrarotspektroskopie	18
1.6.3 NMR-Spektroskopie	19
1.6.4 Massenspektrometrie	19
1.6.5 Kristallstruktur	20

1.7 Metathesereaktionen der Erdmetallhalogenide	22
1.7.1 Einleitung	22
1.8 $[\text{Li}_2(\text{THF})_2\text{Cl}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}]_n$ (4)	23
1.8.1 Darstellung und Eigenschaften	23
1.8.2 Infrarotspektroskopie	24
1.8.3 NMR-Spektroskopie	25
1.8.4 Massenspektrometrie	26
1.8.5 Kristallstruktur	26
1.9 $[\text{Li}_4(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Cl}(\text{THF})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (5)	28
1.9.1 Darstellung und Eigenschaften	28
1.9.2 Infrarotspektroskopie	29
1.9.3 NMR-Spektroskopie	29
1.9.4 Massenspektrometrie	30
1.9.5 Kristallstruktur	30
1.10 Reaktionen mit Metallhalogeniden	33
1.11 $[\{\text{(THF)}_2\text{Li}\}_2\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}][\text{InCl}_4]$ (6) und $[\{\text{(THF)}_2\text{Li}\}_2\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}][\text{FeCl}_4]$ (7)	33
1.11.1 Darstellung und Eigenschaften	33
1.11.2 IR-Spektroskopie	34
1.11.3 NMR-Spektroskopie	35
1.11.4 Massenspektrometrie	35
1.11.5 Kristallstrukturen	36
1.12 Reaktionen mit LiAlH_4	38
1.12.1 Einleitung	38
1.13 $[\text{Li}\{\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_4\}]_n$ (8)	39
1.13.1 Darstellung und Eigenschaften	39
1.13.2 IR-Spektroskopie	39
1.13.3 NMR-Spektroskopie	41
1.13.4 Massenspektrometrie	41
1.13.5 Kristallstruktur	42

1.14 [{(Diglyme)Li} {Al(O ^t Bu) ₄ }] (9)	44
1.14.1 Darstellung und Eigenschaften	44
1.14.2 IR-Spektroskopie	45
1.14.3 NMR-Spektroskopie	46
1.14.4 Massenspektrometrie	47
1.14.5 Kristallstruktur	47
1.15 Salzeliminierungsversuche mit Metallaten und Metallhalogeniden	49
1.15.1 Einleitung	49
1.16 [Li(THF) ₄] ₂ [{CoCl ₂ } ₃ {Al ₂ (OCH ₂ Ph) ₈ }] (8a) und [Li(Diglyme) ₂][{CoCl ₂ } {Al(O ^t Bu) ₄ }] (9a)	50
1.16.1 Darstellung und Eigenschaften	50
1.16.2 Strukturvorschlag für 8a	50
1.16.3 Kristallstruktur von 9a	51
1.17 Darstellung chiraler Alkoxometallate von Gallium und Indium	53
1.17.1 Einleitung	53
1.18 [{(THF)Li } ₂ {(THF) ₂ Li } {Ga (BINOLat) ₃ }] ₂ ·2Toluol (10) und [{(THF)Li } ₂ {(THF) ₂ Li } {In(BINOLat) ₃ }] ₂ ·[{(THF)Li } {(THF) ₂ Li } ₂ {In(BINOLat) ₃ }]·8Toluol (11)	54
1.18.1 Darstellung und Eigenschaften	54
1.18.2 IR-Spektroskopie	54
1.18.3 NMR-Spektroskopie	56
1.18.4 Massenspektrometrie	56
1.18.5 Kristallstrukturen	56
1.19 Zusammenfassung des ersten Kapitels	61

2 Amidoverbindungen der 13. Gruppe	63
2.1 Einleitung	63
2.2 Reaktionen der Erdmetallhalogenide mit freien Aminen	64
2.3 $[\text{GaCl}_3(\text{HN}^i\text{Pr}_2)]$ (12)	64
2.3.1 Darstellung und Eigenschaften	64
2.3.2 Infrarotspektroskopie	64
2.3.3 NMR-Spektroskopie	65
2.3.4 Massenspektrometrie	66
2.3.5 Kristallstruktur	66
2.4 $[\text{InCl}_3\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2]$ (13)	68
2.4.1 Darstellung und Eigenschaften	68
2.4.2 Infrarotspektroskopie	68
2.4.3 NMR-Spektroskopie	69
2.4.4 Massenspektrometrie	69
2.4.5 Kristallstruktur	69
2.5 Reaktionen mit LiAlH_4	71
2.5.1 Einleitung	71
2.6 $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{HAl}(\text{NPh}_2)_3]$ (14)	72
2.6.1 Darstellung und Eigenschaften	72
2.6.2 Infrarotspektroskopie	72
2.6.3 NMR-Spektroskopie	73
2.6.4 Massenspektrometrie	74
2.6.5 Kristallstruktur	74
2.7 $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{HAl}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_3]$ (15)	76
2.7.1 Darstellung und Eigenschaften	76
2.7.2 Infrarotspektroskopie	77
2.7.3 NMR-Spektroskopie	78
2.7.4 Massenspektrometrie	78
2.7.5 Kristallstruktur	78

2.8 [$\{(THF)_3Li\} \{H_2Al(N^cHex_2)_2\}$]·0,5Toluol (16)	80
2.8.1 Darstellung und Eigenschaften	80
2.8.2 Infrarotspektroskopie	80
2.8.3 NMR-Spektroskopie	81
2.8.4 Massenspektrometrie	82
2.8.5 Kristallstruktur	82
2.9 Homoleptische Trisamide und Amidometallate aus Salzeliminierungsreaktionen	84
2.9.1 Einleitung	84
2.10 $Ga(N^cHex_2)_3$ (17) und $In(N^cHex_2)_3$ (18)	85
2.10.1 Darstellung und Eigenschaften	
2.10.2 Infrarotspektroskopie	72
2.10.3 NMR-Spektroskopie	73
2.10.4 Massenspektrometrie	74
2.10.5 Kristallstrukturen	74
2.11 $[Li(THF)_4][M\{N(CH_2Ph)_2\}_4]$ (M = Al (19) Ga (20) und In (21))	91
2.11.1 Darstellung und Eigenschaften	91
2.11.2 Infrarotspektroskopie	92
2.11.3 NMR-Spektroskopie	94
2.11.4 Massenspektrometrie	94
2.11.5 Kristallstrukturen	95
2.12 Zusammenfassung des zweiten Kapitels	99
III Schlußbemerkung und Ausblick	101
IV Experimenteller Teil	103
1 Arbeitstechnik, Inertgas und Glasgeräte	103
2 Spektroskopische und analytische Methoden	103
2.1 Einkristallstrukturanalysen	103
2.2 IR-Spektroskopie	103
2.3 NMR-Spektroskopie	103

2.4 Massenspektrometrie	103
2.5 Elementaranalysen	104
2.6 Schmelzpunkte	104
3 Lösungsmittel	104
4 Ausgangsstoffe und Reagentien	104
5 Präparate	106
V Anhang	122
Kristallographische Daten zu den Kristallstrukturbestimmungen	
VI Literaturverzeichnis	144

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Text:

ΔT	unter Wärmezufuhr	Lit.	Literatur
$^{\circ} C$	Grad Celsius	LM	Lösungsmittel
ber.	berechnet	min	Minute(n)
$^n Bu$	n-Butyl	mL	Milliliter
$^t Bu$	tert.-Butyl	M	Metallatom
$^{\circ} Hex$	Cyclohexyl	Me	Methyl
d	Tag(e)	Mes	Mesityl
eV	Elektronenvolt	Ph	Phenyl
DME	Dimethoxyethan	$^i Pr$	Isopropyl
DMSO	Dimethylsulfoxid	pm	Picometer
d. Th.	der Theorie	PMDTA	Pentamethyldiethylentriamin
Et	Ethyl	Py	Pyridin
gef.	gefunden	R	organischer Rest
g	Gramm	RT	Raumtemperatur
h	Stunde(n)	Smp	Schmelzpunkt
Hrsg.	Herausgeber	THF	Tetrahydrofuran
K	Kelvin	$W_{1/2}$	Halbwertsbreite
KZ	Koordinationszahl	X	Halogen
L	Ligand		

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie:

δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
m	Multipllett
NMR	Kernmagnetische Resonanz
q	Quartett
s	Singulet
t	Tripllett

Massenspektrometrie:

EI	Elektronenstoßionisation
m/z	Verhältnis Masse/Ladung
rel. Int.	relative Intensität

Schwingungsspektroskopie:

FIR	fernes Infrarot
IR	Infrarot
br	breit
s	strong (stark)
sh	shoulder (Schulter)
m	medium (mittelstark)
vs	very strong (sehr stark)
w	weak (schwach)
vw	very weak (sehr schwach)
δ	Deformationsschwingung
v	Valenzschwingung
Indices:	as asymmetrisch
	s symmetrisch

I Einleitung

Mit Metallaten der 13. Gruppe werden gemeinhin die anionischen Komplexe der Erdmetalle bezeichnet, in welchen das Zentralion durch einen oder mehrere negativ geladene Liganden koordiniert wird. Dabei lässt sich zwischen homoleptischen Metallaten, welche nur gleichartige Liganden, und heteroleptischen Metallaten unterscheiden, in denen verschiedene Liganden das Kation koordinieren. Größe, Ladung und Zähligkeit des Liganden sowie Größe und Ladung des Zentralions bestimmen dabei die Geometrie des gebildeten Komplexanions. Die Metallatbildung wird im Allgemeinen durch die Lewis-Acidität der neutralen Verbindungen MX_3 begünstigt [1] und findet als solches in der Anlagerung eines negativ geladenen Liganden in einer entsprechenden Säure-Base-Reaktion statt:

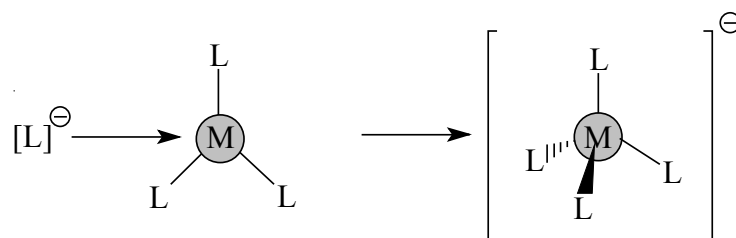


Abbildung 1: Metallatbildung durch Lewissäure-Base-Reaktion

Eine weitere Möglichkeit zur Ausbildung eines Metallates besteht in der Verdrängung schwächerer Liganden in einer Neutralverbindung oder in einem bereits gebildeten Metallat. Die gebildeten Metallate zeigen in starker Abhängigkeit der Liganden mehr oder weniger salzartige Eigenschaften, die sich in Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhalten widerspiegeln. Für weitere präparative Verwendung erweisen sich Alkali- oder Erdalkalikationen als vorteilhafte Gegenionen, da sie sich in weiteren Synthesen gegebenenfalls durch andere Metalle ersetzen lassen (Transmetallierung).

Die vorliegende Arbeit wurde mit dem Ziel begonnen, neue homoleptische Metallate mit Schwerpunkt auf den Elementen Aluminium, Gallium und Indium darzustellen, um jene als komplexe Chelat-Liganden für weitere Synthesen einzusetzen. Soll das Metallat als solches chelatisieren, so setzt dies innerhalb des Komplexanions freie Valenzen oder die Gesamtverteilung der negativen Ladung im Metallat mit hinreichend voneinander entfernten Ladungsschwerpunkten voraus.

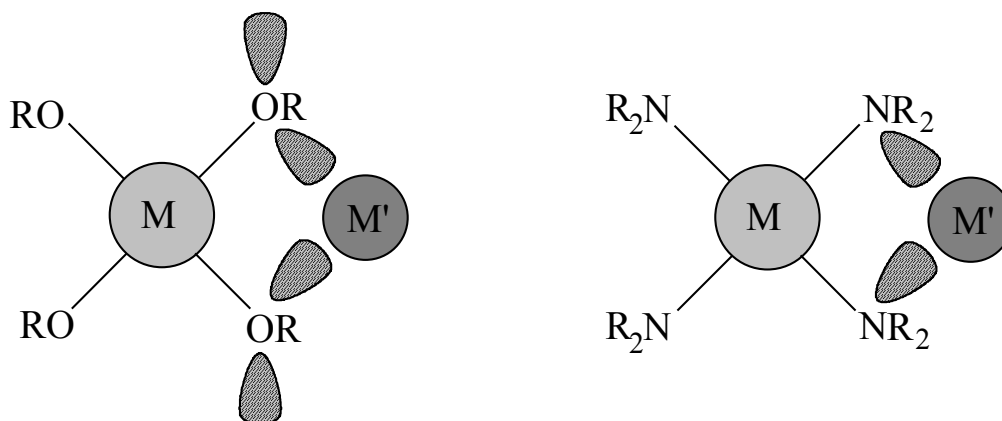


Abbildung 2: Chelateffekt eines Alkoxo- und Amidometallates

Eine variable Größengestaltung der Ligandensphäre erweist sich als günstig, um gegebenenfalls selektiv eine Kationensorte zu chelatisieren. Darüberhinaus sollen im komplexen Ligand keine reaktiven Zentren vorhanden sein, die mit dem Metallkation Redoxreaktionen oder Verbindungen eingehen, die dieses für weitere Synthesen selbst unreaktiv machen. Hinsichtlich dieser Anforderungen und dem Wunsch nach ausreichender Stabilität und präparativer Handhabung stellt die Verknüpfung der Erdmetalle mit alkylierten Vertretern der 15. bzw. 16. Gruppe eine vielversprechende Kombination dar. Innerhalb der Gruppen sind die Sauerstoffverbindungen als Alkoxometallate und die Stickstoffverbindungen als Amidometallate ihren schwereren Homologen vorzuziehen, da jene in ihrer Darstellung, Handhabung und in Verfügbarkeit vorausgehender Edukte als vergleichsweise problemlos zu betrachten sind. Neben dem Ziel, die gebildeten Metallate mit Elementen der Übergangsreihe zu höheren Aggregaten aufzubauen, besteht aus molekülchemischer Sicht auch der Wunsch nach möglichst umfassenden Kenntnissen über die Bindungsverhältnisse, die sich in amido- bzw. oxoverbrückten Verbindungen zwischen der 13. Gruppe und Vertretern des p-Blockes verwirklicht finden.

II Ergebnisse und Diskussionen

1 Aluminiumalkoxide und Alkoxometallate der 13. Gruppe

1.1 Einleitung

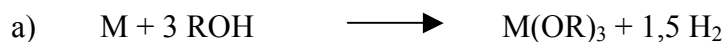
Die homoleptischen Alkoxide der Erdmetalle stellen formal die Alkanolate der Form $M(OR)_3$ ($R = \text{Alkyl}$) und innerhalb des Periodensystems die am intensivsten untersuchte Gruppe dieser Verbindungsklasse dar [2]. Mit den Arbeiten *Meerweins* und *Ponndorfs* sind Aluminiumalkoxide schon frühzeitig als Reagentien in organischen Synthesen eingebracht worden [3], und mit der gezielten Forschung an Keramiken auf Oxidbasis [4,5] hat sich die Alkoxidchemie der 13. Gruppe als Ganzes sprunghaft entwickelt. Darüberhinaus bilden Alkoxide die Grundbausteine zum Aufbau komplexer heterometallischer Alkoxoverbindungen mit neuartigen technischen Eigenschaften.

Die anionischen Alkoxometallate finden sich als Strukturelement in gemischt-metallischen Alkoxoverbindungen verwirklicht, welche als ultrareine Ausgangsstoffe im Sol-Gel- oder MOCVD-Prozeß für keramische und elektronische Materialien wie Supra- oder Halbleiter zum Einsatz kommen [6]. Alkoxosalze der 13. Gruppe sind in zahlreichen Publikationen und mehreren Übersichtsartikeln beschrieben [7], doch finden sich aufgrund der vielfach älteren Literatur verhältnismäßig wenige Kristallstrukturen, die Einblick in die Bindungssituation gewähren. Das Interesse an weiteren multimetallischen Alkoxiden rechtfertigt das Studium an neuen Gruppe-13/16-Verknüpfungen und eine Untersuchung der Koordinationsverhältnisse.

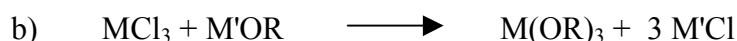
1.2 Aluminiumalkoxide

Zur Darstellung homoleptischer Alkoxide erweisen sich mehrere Methoden als vorteilhaft:

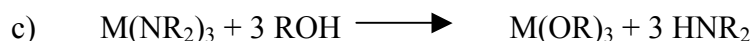
Direkte Reaktion des Metalls mit einem Alkohol



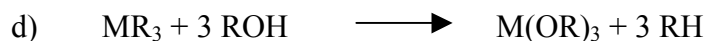
Umsetzung eines Metallchlorids mit einem Alkalialkoholat



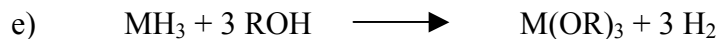
Reaktion eines Metallamids mit einem Alkohol unter Aminentwicklung



Reaktion eines Metallalkyls mit einem Alkohol unter Alkanentwicklung



Reaktion eines Metallhydrids mit einem Alkohol unter Wasserstoffentwicklung



wobei $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{M}' = \text{Alkalimetall}$.

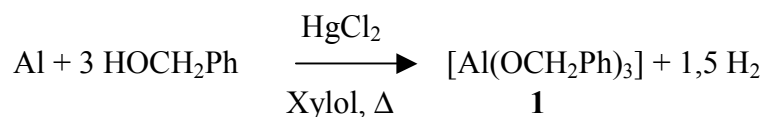
Nicht alle der angeführten Synthesemöglichkeiten sind für sämtliche Erdmetalle gleichermaßen anwendbar, da innerhalb der 13. Gruppe große Unterschiede im chemischen Verhalten bestehen und somit alternative Reaktionswege bedingen. In der Literatur sind diese gebräuchlicheren, sowie weitere Methoden eingehend beschrieben [7].

Aluminiumalkoholate lassen sich nach wie vor am günstigsten mit der unter a) von *Meerwein* [8] beschriebenen Methode in großer Menge und vergleichsweise geringem synthetischen Aufwand darstellen. Die Edukte Alkohol und Aluminium sind leicht verfügbar und bedürfen neben sorgfältiger Trocknung des Alkoholes keiner besonderer Handhabung. Darüberhinaus bilden die auf diesem Wege gewonnenen Produkte die Grundlage für Alkoxide, die auf höheren Alkoholen basieren und sich nicht nach den gängigen Methoden darstellen lassen.

1.3 [Al(OCH₂Ph)₃]₄ (**1**)

1.3.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Verbindung wurde erstmals durch *Ponndorf* dargestellt [9] und von *Meerwein* in seinen Arbeiten auf dem Gebiet der Alkoxosalze näher untersucht [8]. **1** ist in seinen physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften weitgehend beschrieben [10-13], gehört aber zu den bislang noch nicht kristallographisch erfaßten Alkoxiden. Die Darstellung erfolgt zweckmäßig nach *Meerweins* Beschreibung [8]: Aluminiumspäne reagieren mit trockenem Benzylalkohol unter Wasserstoffentwicklung zum tetrameren Alkoxid **1**. Die Reaktion wird mit Alkohol in siedendem Xylol ausgeführt und gelingt nur unter einem geringen Zusatz an Quecksilber(II)chlorid, welches das passivierte Aluminium amalgamisiert:



Das Alkoxid kristallisiert aus der Xylollösung erst nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus ⁿPentan in Form farbloser Nadeln und hydrolysiert an der Luft verhältnismäßig rasch. **1** zeigt die den Alkoxiden eigene gute Löslichkeit sowohl in polaren Lösungsmitteln wie CH₂Cl₂, als auch unpolaren aromatischen Solventien wie Benzol. Für die meisten Alkoxide wird in Lösung ein tetramerer Assoziationsgrad gefunden, in welchem das zentrale Aluminiumatom sechsfach (verzerrt oktaedrisch), die übrigen drei vierfach (verzerrt tetraedrisch) koordiniert sind. Sterische Hinderung führt im Festkörper wie auch in Lösung dazu, daß Molekularitäten kleiner als vier beobachtet werden. Verbindung **1** kristallisiert wie das strukturell untersuchte [Al(OⁱPr)₃]₄ [14, 15] und die Mehrzahl der untersuchten Alkoxide als Tetramer. Die durch Kryoskopie und NMR-Spektroskopie postulierte Assoziation eines Trimers in benzolischer Lösung [11] ist inzwischen widerlegt und wird nur in verdünnten Lösungen beobachtet [10]. NMR-Daten der in THF gelösten Substanz zeigen das Fortbestehen der tetrameren Form selbst in koordinierenden Lösungsmitteln an.

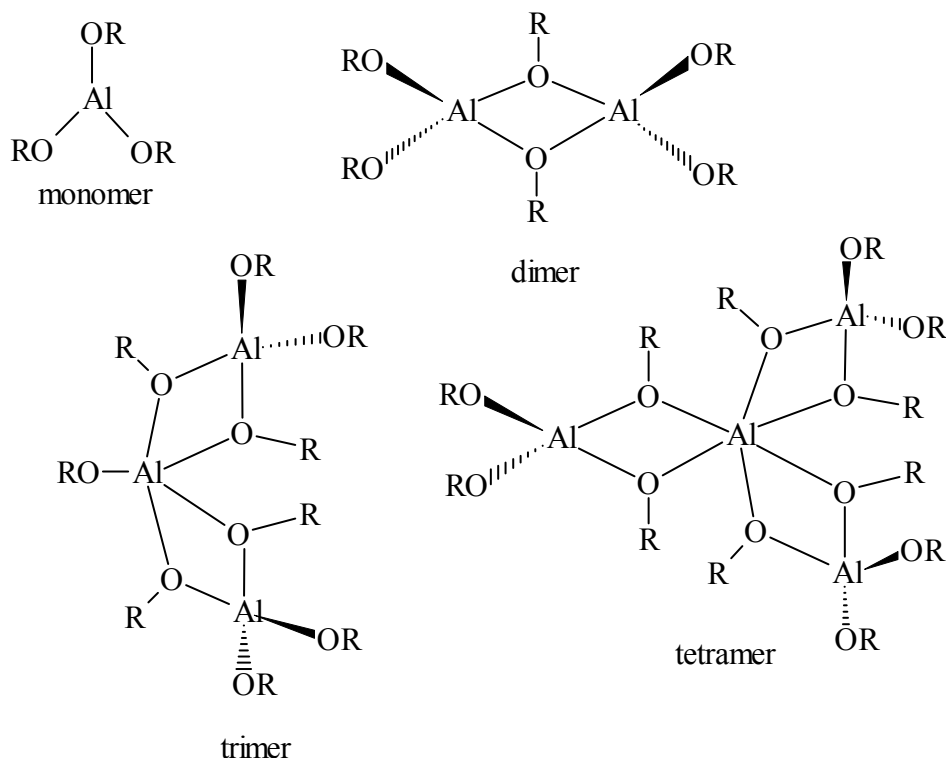


Abbildung 3: Häufigste Assoziationsgrade in Aluminiumalkoxiden

Neben $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ und $[\text{Al}(\text{OEt})_3]_4$ [16] ist **1** das einzig kristallographisch gesicherte Tetramer homoleptischer Aluminiumalkoxide. Tab. 1 gibt die derzeit strukturell erfaßten homoleptischen Aluminiumalkoxide mit ihrem Assoziationsgrad wieder. Die mitangeführten Verbindungen $[\text{Al}\{\text{O}-2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-4-Me}(\text{C}_6\text{H}_2)\}_3]$ [17] und $[\text{Al}\{\text{O}-2,6\text{Me}_2(\text{C}_6\text{H}_3)\}_3]_2$ [18] werden per Definition zu den Aryloxiden gerechnet, sind aber ein gutes Beispiel für abnehmenden Oligomerisierungsgrad bei großer sterischer Hinderung.

Tabelle 1: Assoziationsgrade einiger Aluminiumalkoxide bzw. -aryloxide

Verbindung	Assoziationsgrad	Literatur
$[\text{Al}(\text{O}-2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-4-Me}(\text{C}_6\text{H}_2)_3)]$	1	[17]
$[\text{Al}\{\text{O}-2,6\text{Me}_2(\text{C}_6\text{H}_3)\}_3]_2$	2	[18]
$[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$	2	[19]
$[\text{Al}(\text{O}^c\text{Hex})_3]_3$	3	[20]
$[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$	4	[14, 15]
$[\text{Al}(\text{OEt})_3]_4$	4	[16]
$[\text{Al}(\text{OEt})_3]_{10}$	10	[21]

1.3.2 IR-Spektroskopie

Das Schwingungsspektrum von **1** ist mit seinen wichtigsten Absorptionen bereits von *Ayres et al.* [11] beschrieben worden. Die Resonanz der gekoppelten Schwingung νAlOC tritt im Spektrum von **1** bei 1136 cm^{-1} auf und ist im Vergleich mit rein aliphatischen Aluminiumalkoxiden um etwa $60\text{ bis }100\text{ cm}^{-1}$ zu höherer Wellenzahl verschoben, welches durch den bindungsverstärkenden, induktiven Effekt der Benzylgruppe interpretiert wird [11]. Die Absorption der CO-Schwingung des Benzyloxo-Liganden äußert sich im Spektrum als intensive Bande bei 1008 cm^{-1} , und im für νAlO definierten Absorptionsbereich $< 750\text{ cm}^{-1}$ [2, 39] werden die Wellenzahlen 650 cm^{-1} , 562 cm^{-1} und 459 cm^{-1} gemessen. Einer Schwingungsbande bei 567 cm^{-1} wird laut Literatur [11] eine verbrückende Sauerstoff-Aluminium-Bindung zugesprochen, da sich deren Signalintensität bei Hydrolyse drastisch reduziert.

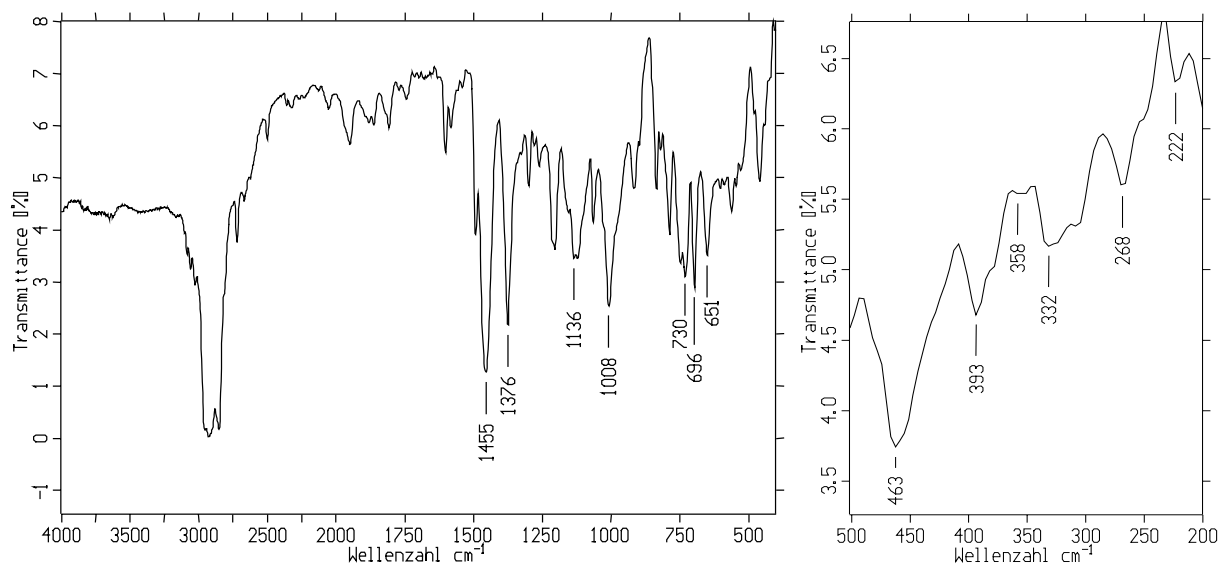


Abbildung 4: IR- und FIR-Spektrum von **1**

Tabelle 2: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **1** mit Zuordnungsvorschlägen. Zum Vergleich sind die laut Literatur beobachteten Frequenzen mitangeführt.

Literatur [11]	1	Zuordnung
1128 vs, br	1136 s, br	νAlOC
1005 vs	1008 s	νCO
649 vs	651 vs	νAlO (verbr.)
567 m	562 w	νAlO
463 vs	462 s, br	νAlO

1.3.3 NMR-Spektroskopie

Im ^1H -NMR-Spektrum werden neben den Signalen aromatischer Protonen Resonanzen beobachtet, die den benzyliischen zuzuordnen sind. Im tetrameren $[\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3]_4$ muß zwischen verbrückenden und terminalen Benzylgruppen unterschieden werden, wobei diese bei relativ höherem Feld auftreten. Die in **1** vorliegende Molekülgestalt bedingt eine Diastereotopie sowohl verbrückender als auch terminaler benzyliischen Protonen, welches zum Auftreten zweier AB-Spektren führt. Im ^{13}C -Spektrum werden terminale Kohlenstoffatome mit 67 ppm von verbrückenden mit 70 ppm unterschieden.

Das ^{27}Al -Spektrum weist nur einen scharfen Signalpeak bei 7,2 ppm auf, welcher dem zentralen, hexakoordinierten Aluminium zugeordnet wird und gut mit der Literaturangabe von 7,5 ppm übereinstimmt [22]. Die chemische Verschiebung ist charakteristisch für sauerstoffkoordinierte Aluminiumatome mit KZ 6, aber weitgehend unabhängig von der Art des Alkoxoliganden selbst. Für die jeweils vierfach-koordinierten Aluminiumatome wäre ein breites, schlechter aufgelöstes Signal bei 40 ppm zu erwarten, das jedoch durch das Signal des Meßkopfes überdeckt wird.

1.3.4 Massenspektrometrie

Der Molekülpeak des Tetrameren für $m/z = 1394$ tritt im Spektrum nicht in Erscheinung. Als schwerstes Fragment der Verbindung wird ein Signal geringer Intensität bei $m/z = 739$ m gefunden, das dem Bruchstück $[\text{Al}_3(\text{OCH}_2\text{Ph})_6]^+$ zugeordnet werden kann. Als intensiven Peak eines Fragmentes bei $m/z = 605$ wird der Molekülteil $[\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_5]^+$ beobachtet, dem nur eine Benzyloxo-Gruppe zum Dimeren $[\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3]_2^+$ fehlt. Die monomere Einheit $[\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3]^+$ mit $m/z = 348$ wird nicht detektiert. Alle Bruchstücke sprechen für ein sehr stabiles Al-O-Al-Gerüst [7h]

Tabelle 3: Fragmente im Massenspektrum von **1** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
739	1	$[\text{Al}_3(\text{OCH}_2\text{Ph})_6]^+$
605	57	$[\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_5]^+$
490	19	$[\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_4]^+$
407	9	$[\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_5\text{O}]^+$
300	31	$[\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_2\text{O}_2]^+$

1.3.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)

Für Verbindung **1** existieren Literaturwerte bezüglich Raumgruppe und Zellkonstanten in einer anderen Aufstellung, die aus Weissenberg-Aufnahmen stammen [10]. Das Alkoxid **1** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. In der Struktur wird das zentrale Aluminiumatom verzerrt oktaedrisch, die übrigen verzerrt tetraedrisch koordiniert, jedoch eine wie für $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ angegebene, angenäherte D_{3h} -Symmetrie aufgrund dieser Verzerrung nicht erreicht [14, 15]. Über die verbrückenden Alkoxoliganden bilden in **1** die äußeren Aluminiumatome mit dem zentralen Metall drei nahezu planare AlO_2Al -Vierringe, die 86° , 84° sowie 88° gegeneinander geneigt sind. Die rautenförmigen Ebenen weisen am zentralen Metall Al(1) einen mittleren O-Al-O-Winkel von 76° und auf der Gegenseite einen Innenwinkel O-Al-O von durchschnittlich 82° auf. Für das hexakoordinierte Aluminiumatom findet sich zu den gebundenen Sauerstoffatomen ein mittlerer Abstand von 190 pm, der damit um 3 pm kürzer ist als in der vergleichbaren Isopropylverbindung $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ [14,15], in welcher das zentrale Aluminiumatom ebenfalls die Koordinationszahl sechs aufweist. Diese Verkürzung der Bindungslänge überrascht nicht, da sich hierin geringerer sterischer Anspruch und stärkerer +I-Effekt des Benzyliganden bemerkbar macht. Der Abstand der äußeren Aluminiumatome zu den verbrückenden Sauerstoffatomen beträgt im Mittel 180 pm und entspricht jenem im Tetramer $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$. Die durchschnittlich 169 pm langen terminalen Sauerstoff-Aluminiumabstände in **1** stimmen mit denen in den beiden strukturell charakterisierten Alkoxiden $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ und $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ (170 pm [14, 15], bzw. 169 pm [19]) überein.

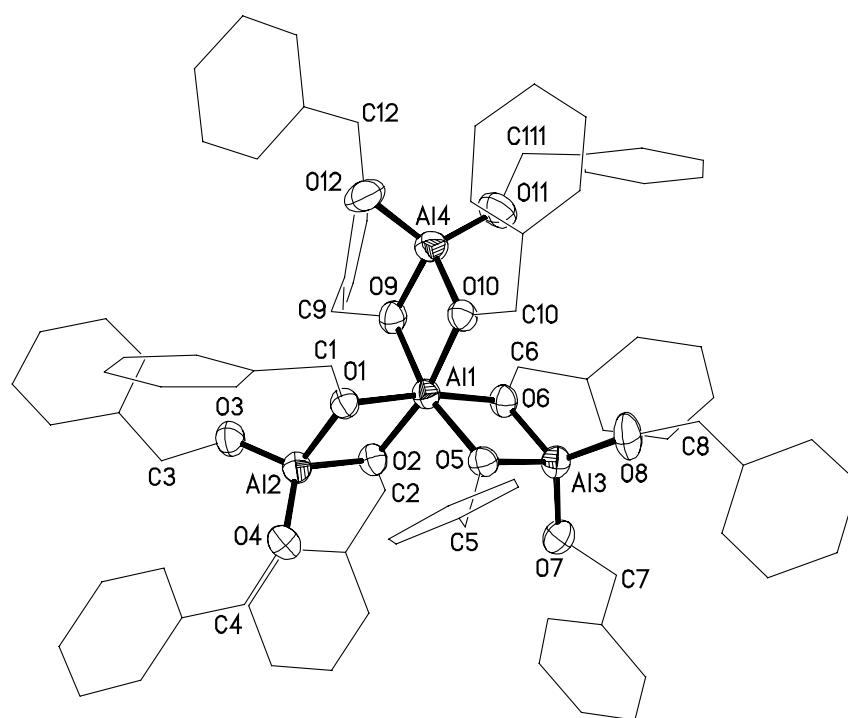


Abbildung 5: Molekülstruktur des tetrameren Alkoxides **1**.

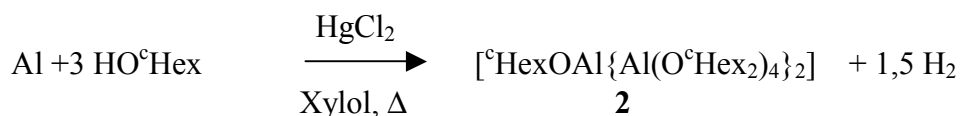
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] in **1**

Al(1)-O(1)	190,7(2)	Al(2)-O(1)	179,7(2)	Al(3)-O(7)	170,0(2)
Al(1)-O(2)	188,1(2)	Al(2)-O(2)	180,6(2)	Al(3)-O(8)	167,8(2)
Al(1)-O(5)	190,2(2)	Al(2)-O(3)	170,3(2)	Al(4)-O(9)	180,2(2)
Al(1)-O(6)	190,8(2)	Al(2)-O(4)	169,3(2)	Al(4)-O(10)	179,0(2)
Al(1)-O(9)	191,0(2)	Al(3)-O(5)	180,7(2)	Al(4)-O(11)	168,7(2)
Al(1)-O(10)	189,9(2)	Al(3)-O(6)	178,6(2)	Al(4)-O(12)	169,6(2)
O(1)-Al(1)-O(2)	75,83(9)	Al(1)-O(5)-C(5)	130,7(2)		
O(5)-Al(1)-O(6)	76,70(8)	Al(1)-O(6)-C(6)	130,9(2)		
O(9)-Al(1)-O(10)	76,60(8)	Al(1)-O(9)-C(9)	129,3(2)		
O(1)-Al(2)-O(2)	80,43(9)	Al(1)-O(10)-C(10)	130,4(2)		
O(5)-Al(3)-O(6)	82,27(8)	Al(2)-O(1)-C(1)	133,5(2)		
O(9)-Al(4)-O(10)	82,17(9)	Al(2)-O(2)-C(2)	128,5(2)		
O(3)-Al(2)-O(4)	117,7(1)	Al(2)-O(3)-C(3)	129,7(2)		
O(7)-Al(3)-O(8)	118,3(1)	Al(2)-O(4)-C(4)	133,4(2)		
O(11)-Al(4)-O(12)	119,9(1)	Al(3)-O(5)-C(5)	119,3(2)		
Al(1)-O(1)-Al(2)	101,5(1)	Al(3)-O(6)-C(6)	128,3(2)		
Al(1)-O(2)-Al(2)	102,2(1)	Al(3)-O(7)-C(7)	128,0(2)		
Al(1)-O(5)-Al(3)	100,23(8)	Al(3)-O(8)-C(8)	151,5(2)		
Al(1)-O(6)-Al(3)	100,76(9)	Al(4)-O(9)-C(9)	123,4(2)		
Al(1)-O(9)-Al(4)	100,14(9)	Al(4)-O(10)-C(10)	127,4(2)		
Al(1)-O(10)-Al(4)	101,0(1)	Al(4)-O(11)-C(11)	148,1(3)		
Al(1)-O(1)-C(1)	124,9(2)	Al(4)-O(11)-C(112)	135,5(3)		
Al(1)-O(2)-C(2)	129,1(2)	Al(4)-O(12)-C(12)	134,0(2)		

1.4 [^cHexOAl{Al(O^cHex)₂}]₂ (**2**)

1.4.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Verbindung läßt sich wie **1** aus Cyclohexanol und Aluminiumspänen unter der katalytischen Wirkung von Quecksilber(II)chlorid in siedendem Xylol gewinnen:



2 ist eine ebenfalls literaturbekannte Verbindung [8], für die aber keine Kristallstruktur existiert und welche bislang nur unzureichend charakterisiert ist. Sie kristallisiert wie **1** in Form farbloser Nadeln, weist eine vergleichbare Hydrolyseempfindlichkeit auf und löst sich ebenfalls am besten in CH₂Cl₂ und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Im Gegensatz zu **1** liegt die Verbindung kristallin jedoch als trimeres Alkoxid vor und stellt damit den ersten kristallographisch gesicherten Beweis für die bislang postulierte und nur durch Molekulargewichtsbestimmung sowie NMR-Methoden gestützte Form trimerer Aluminiumalkoxide [ROAl{Al(OR)₂}]₂ dar. Eine kryoskopische Molmassenbestimmung deutet jedoch darauf hin, daß die Verbindung in benzolischer Lösung als Tetrameres existiert. Im Festkörper liegt das zentrale Aluminiumatom verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert vor, und die beiden anderen Metallzentren sind verzerrt tetraedrisch von Sauerstoffatomen umgeben. Auf den ersten Blick erscheinen die Strukturen von **1** und **2** sehr ähnlich, zumal in beiden Fällen Kohlenstoffsechsringe die äußere Sphäre bilden. Die im Gegensatz zu **1** fehlende Methylengruppe zwischen Sauerstoff und Alkylrest zwingt **2** in einen niedrigeren Assoziationsgrad – eine Entwicklung, die sich im dimeren [Al(O^tBu)₃]₂ fortsetzt und im sterisch überfüllten [Al{O-2,6-^tBu₂-4-Me(C₆H₂)₃}]₃ zur Bildung eines Monomers führt [18].

1.4.2 IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum von **2** findet sich zwischen 1250 cm⁻¹ und 990 cm⁻¹ der Bereich der CO- und AlOC-Schwingungsbanden. Die trimere Struktur der Verbindung **2** bedingt drei unterschiedliche Alkoxoliganden (verbrückend, terminal und terminal am zentralen Aluminiumatom) welche als AlO-Schwingungen bei 746 cm⁻¹ und in einer Dreiergruppe bei 671 cm⁻¹, 646 cm⁻¹ und 616 cm⁻¹ absorbieren. Der verbrückenden und folglich schwächeren AlO-Schwingung wird die Absorption mit der niedrigsten Wellenzahl zugeordnet.

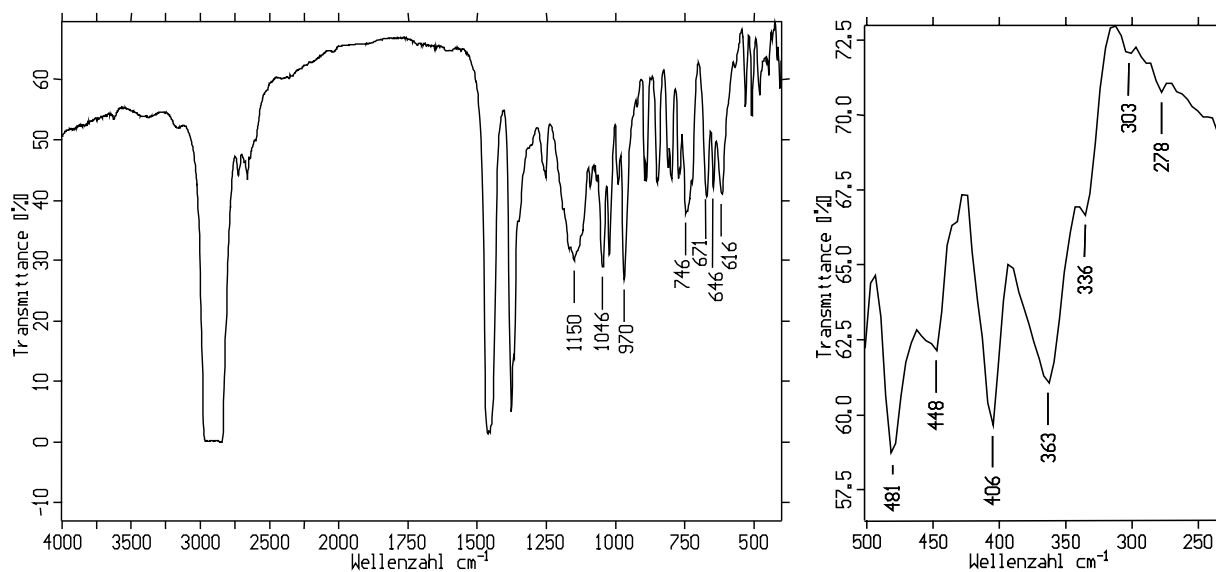


Abbildung 6: IR- und FIR-Spektrum von **2**

Tabelle 5: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **2** mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
1150	s, br	vCO (terminal)
1046	s	vAlOC
1023	s	vCO (verbrückend)
970	s	vAlOAl
746	s	vAlO
671	m	vAlO
646	m	vAlO
616	m	vAlO (verbrückend)

1.4.3 NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** wird durch das komplexe Multiplett zwischen 0,87 ppm und 2,27 ppm bestimmt, welches durch die Methylenprotonen der Cyclohexanringe hervorgerufen wird. Das Signal der dem Sauerstoff benachbarten Methinprotonen findet sich als breites Multiplett bei 3,80 ppm. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt neben den Peaks cycloaliphatischer Kohlenstoffe zwei gleich starke Signale bei 70,2 ppm und 75,1 ppm, die es erlauben, zwischen terminalen und verbrückenden Alkoxoliganden zu unterscheiden, wobei letztere bei tieferen Feld zu beobachten sind. Das Auftreten zweier Signale ähnlicher Intensität unterstreicht, daß terminale und verbrückende Liganden in gleichem Verhältnis vorliegen müssen, was aber nur durch eine in Lösung tetramere Spezies zu realisieren ist. Ein bei 333 K durchgeführtes ^{27}Al -NMR-Experiment gibt weniger Aufschluß über die Koordinationsverhältnisse der Aluminiumatome. Ein scharfer Peak bei 2,6 ppm und zwei weitere, aber stark verbreiterte Signale bei 33,5 und 52,8 ppm deuten auf wechselnde Oligomerisierung hin, die auch für $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ unter ähnlichen Meßbedingungen beobachtet wird [22].

1.4.4 Massenspektrometrie

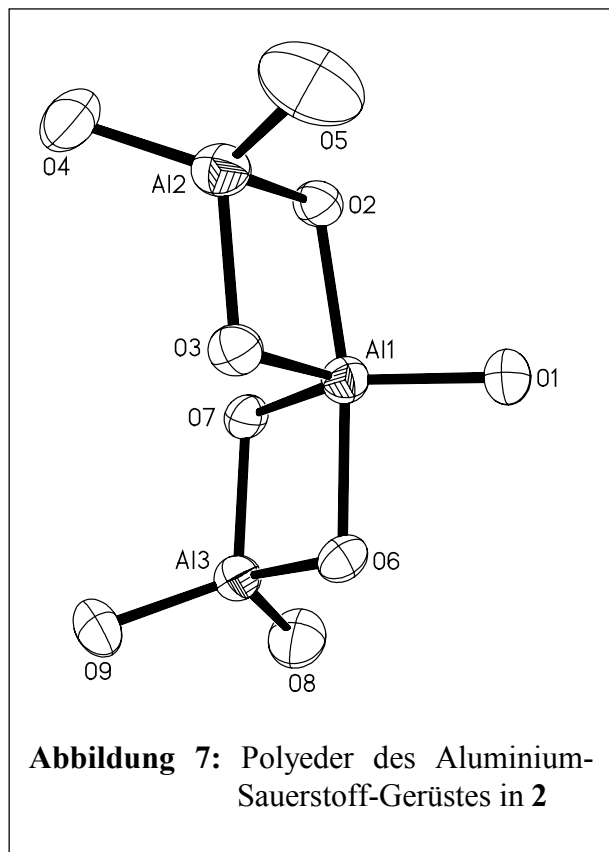
Das EI-Massenspektrum läßt neben dem Molpeak des Trimeren bei $m/z = 648$ als schwerstes Fragment ein Bruchstück des Pentameren, das $[\text{Al}_5(\text{O}^c\text{Hex})_{10}\text{O}_2]^+$ bei $m/z = 1157$ erkennen. Weiterhin finden sich dimere, trimere und tetramere Anteile, die durch sukzessiven Verlust bzw. Einbau des Cyclohexyl-, des Alkoxoliganden oder ganzer AlOR-Einheiten einhergehen.

Tabelle 6: Fragmente im Massenspektrum von **2** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
1157	1	$[\text{Al}_5(\text{O}^c\text{Hex})_{10}\text{O}_2]^+$
1015	8	$[\text{Al}_4(\text{O}^c\text{Hex})_9\text{O}]^+$
648	100	$[\{\text{Al}(\text{O}^c\text{Hex})_3\}_2]^+$
565	34	$[\text{Al}_2(\text{O}^c\text{Hex})_5\text{O}]^+$
549	21	$[\text{Al}_2(\text{O}^c\text{Hex})_5]^+$
466	19	$[\text{Al}_2(\text{O}^c\text{Hex})_4\text{O}]^+$
450	9	$[\text{Al}_2(\text{O}^c\text{Hex})_4]^+$
367	4	$[\text{Al}_2(\text{O}^c\text{Hex})_3\text{O}]^+$
351	8	$[\text{Al}_2(\text{O}^c\text{Hex})_3]^+$

1.4.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)

2 kristallisiert als trimeres Molekül monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$, mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Aluminium-Sauerstoffgerüst wird aus einem zentralen, verzerrt trigonal-bipyramidal koordinierten, sowie zwei weiteren, verzerrt tetraedisch umgebenen Aluminiumatomen aufgebaut. Innerhalb der trigonalen Bipyramide



weicht die Achse O(2ax)-Al(1)-O(6ax) mit $170,2(2)^\circ$ rund 10° von der Linearität ab. Von den drei äquatorialen Bindungen weist Al(1)-O(1) als die terminale mit $171,5(4)$ pm gegenüber Al(1)-O(7) und Al(1)-O(3) mit $186,0(4)$ pm bzw. $183,9(4)$ pm als verbrückendes Element erwartungsgemäß die kürzeste Länge auf. Die axialen, gleichfalls verbrückenden Kontakte Al(1)-O(2) und Al(1)-O(6) weisen eine Länge von $190,5(4)$ und $189,8(4)$ pm auf und sind am besten mit jenen am zentralen Aluminiumatom in Verbindung **1** zu vergleichen. Eine Bindungslänge von $190 - 193$ pm ist typisch für KZ 6 und findet sich neben **1** und **2** auch im tetrameren

$[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$. Die verbrückenden Sauerstoffatome und ein vierfach koordiniertes Aluminiumatom spannen mit Al(1) leicht gefaltete Vierringe auf, die um 73° gegeneinander verdreht sind. Die $78,1(2)^\circ$ und $77,1(2)^\circ$ weiten Innenwinkel der Ebenen um Al(1) und der mit durchschnittlich 81° gemessene gegenüberliegende Winkel sind ähnlich den in **1** gefunden. Die Bindungen der verbrückenden Sauerstoffatome zu den vierfach koordinierten Aluminiumatomen sind durchschnittlich 180 pm lang und mit den entsprechenden Werten von $180 - 184$ pm in den Alkoxiden $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ [14,15], $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ [18] und $[\text{Al}(\text{OSiMe}_3)_3]_2$ [23], sowie $[\text{Al}_2(\text{OEt}_2)(\text{O}-2,4,6\text{-}^t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2)_4]$ [24] und $[\text{Al}_2(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{OSiPh}_3)_4]$ [25] vergleichbar. Winkel und Bindungslängen der beschriebenen Ebenen stimmen folglich mit jenen in Verbindung **1** gut überein, obwohl andere Koordinationsverhältnisse und verschiedene Liganden vorliegen.

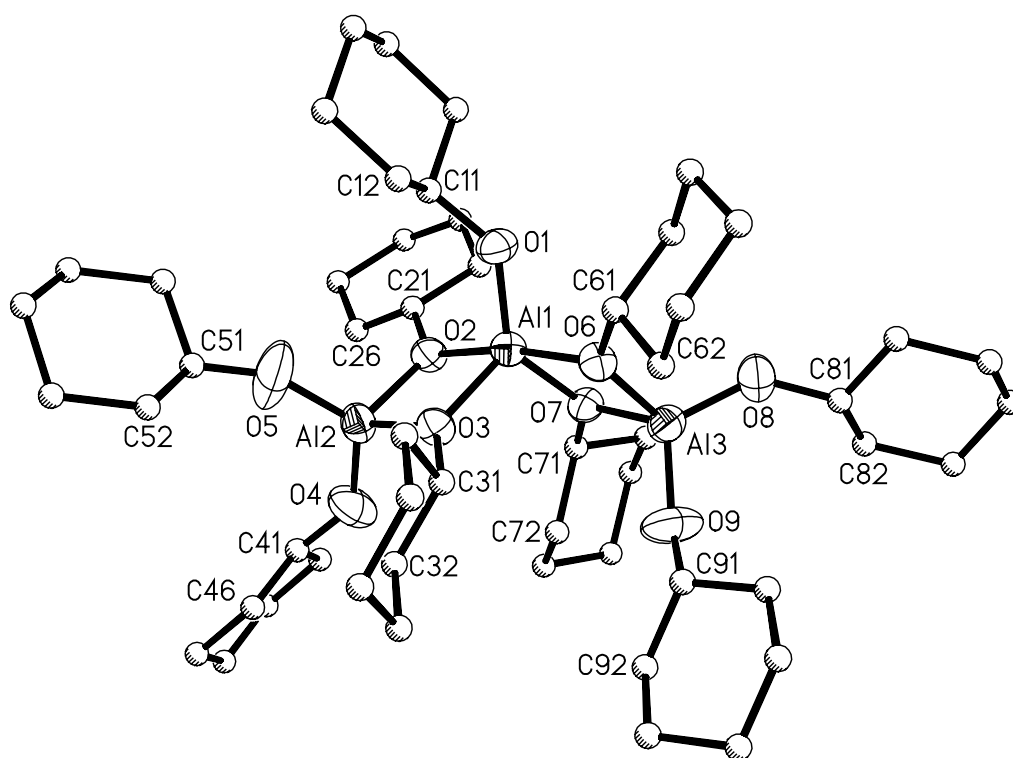


Abbildung 8: Molekülstruktur des trimeren Alkoxides **2**

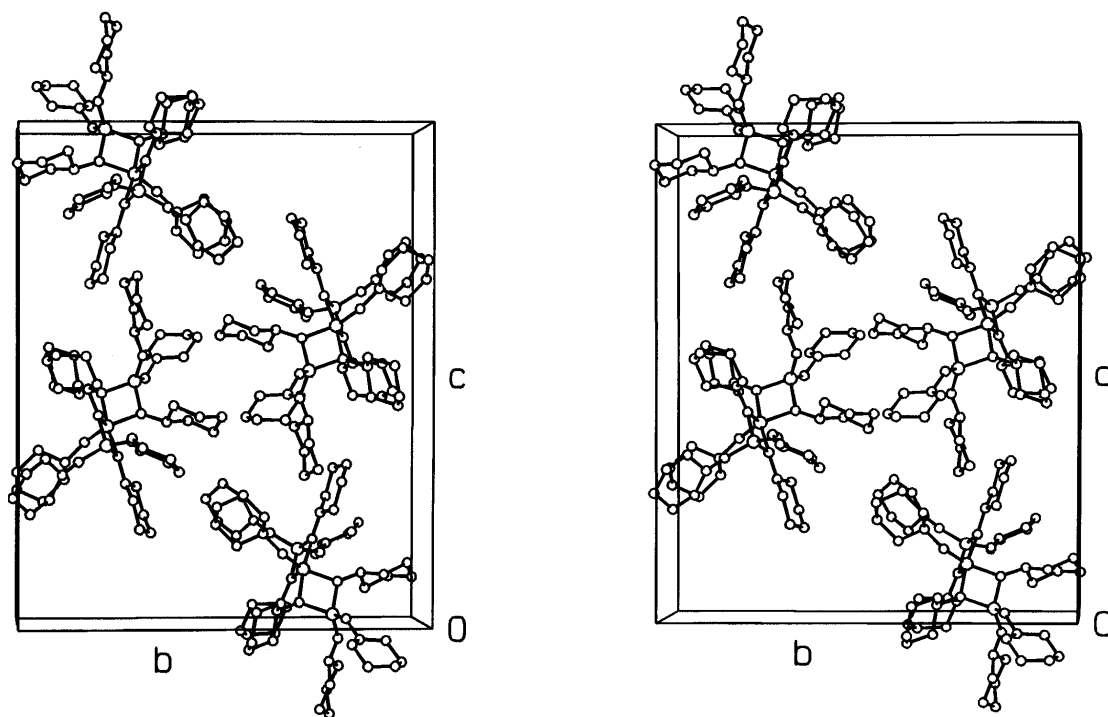


Abbildung 9: Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **2**

Tabelle 7: Ausgewählte Bindungslängen/ pm und –winkel/° in **2**

Al(1)-O(1)	171,5(4)	Al(2)-O(4)	167,8(5)
Al(1)-O(2)	190,5(4)	Al(2)-O(5)	167,1(5)
Al(1)-O(3)	183,9(4)	Al(3)-O(6)	179,9(4)
Al(1)-O(6)	189,8(4)	Al(3)-O(7)	181,5(4)
Al(1)-O(7)	186,0(4)	Al(3)-O(8)	168,6(4)
Al(2)-O(2)	179,5(4)	Al(3)-O(9)	168,5(4)
Al(2)-O(3)	180,7(4)		
O(1)-Al(1)-O(2)	97,9(2)	O(7)-Al(3)-O(9)	111,5(2)
O(1)-Al(1)-O(3)	120,2(2)	O(8)-Al(3)-O(9)	116,5(2)
O(1)-Al(1)-O(6)	91,8(2)	Al(1)-O(1)-C(11)	135,8(3)
O(1)-Al(1)-O(7)	132,8(2)	Al(1)-O(2)-Al(2)	98,8(2)
O(2)-Al(1)-O(3)	78,1(2)	Al(1)-O(2)-C(21)	133,9(3)
O(2)-Al(1)-O(6)	170,2(2)	Al(2)-O(2)-C(21)	124,9(3)
O(2)-Al(1)-O(7)	95,0(2)	Al(1)-O(3)-Al(2)	100,9(2)
O(3)-Al(1)-O(6)	98,4(2)	Al(1)-O(3)-O(1)	129,6(3)
O(3)-Al(1)-O(7)	106,8(2)	Al(2)-O(3)-C(31)	129,5(3)
O(6)-Al(1)-O(7)	77,1(2)	Al(2)-O(4)-C(41)	139,9(5)
O(2)-Al(2)-O(3)	81,8(2)	Al(2)-O(5)-C(51)	155,1(6)
O(2)-Al(2)-O(4)	111,2(2)	Al(1)-O(6)-Al(3)	100,5(2)
O(2)-Al(2)-O(5)	111,5(2)	Al(1)-O(6)-C(61)	126,5(3)
O(3)-Al(2)-O(4)	113,7(2)	Al(3)-O(6)-C(61)	30,0(3)
O(3)-Al(2)-O(5)	110,7(2)	Al(1)-O(7)-Al(3)	101,3(2)
O(4)-Al(2)-O(5)	121,2(3)	Al(1)-O(7)-C(7)	130,1(3)
O(6)-Al(3)-O(7)	80,8(2)	Al(3)-O(7)-C(71)	125,3(3)
O(6)-Al(3)-O(8)	114,7(2)	Al(3)-O(8)-C(81)	135,2(4)
O(6)-Al(3)-O(9)	113,9(2)	Al(3)-O(9)-C(91)	143,9(4)
O(7)-Al(3)-O(8)	114,5(2)		

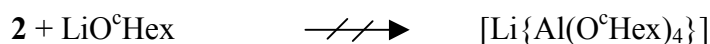
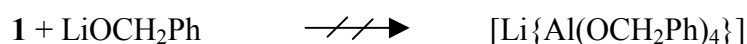
1.5 Lewis-Säure-Basereaktionen der Alkoxide

1.5.1 Einleitung

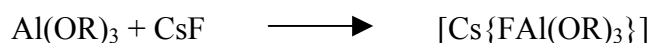
Die Aluminiumalkoxide **1** und **2** sollten sich als Elektronenmangelverbindungen bereitwillig mit basischen Liganden zu einem neutralen Addukt oder einem Metallat umsetzen:



Eine Addition der anionischen Alkoholate OR^- in Form ihrer Lithiumsalze LiOCH_2Ph bzw. LiO^tHex in polaren oder unpolaren Lösungsmitteln kann im Experiment aber nicht beobachtet werden:



Der Reaktion wirkt dabei weniger der sterische Anspruch der Liganden, als die stabile μ_2 -Verbrückung im assoziierten Alkoxid entgegen. Große Alkylgruppen verstärken infolge des +I-Effektes die Al-O-Al-Bindungen und führen insbesondere bei geringer Oligomerisierung wie im $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ zu einem gegenüber Basen weitgehend inerten Verhalten [2]. Die geringer assoziierten Alkoxide **1** und **2** sollten aber mit einer Base höherer Ladungsdichte wie dem Fluorid-Ion gegebenenfalls zum Fluoro-Alkoxometallat reagieren:

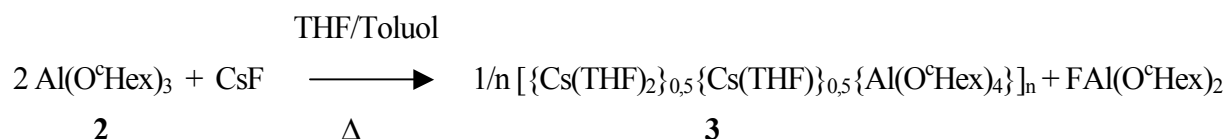


Ähnliche Überlegungen finden sich in der Reaktion der Trisorganyle MR_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) mit CsF verwirklicht und sollten daher auch auf Alkoxide anwendbar sein. Von den beiden Verbindungen **1** und **2** reagiert jedoch nur **2** zu einer isolier- und strukturell charakterisierbaren Verbindung.

1.6 [$\{\text{Cs}(\text{THF})_2\}\{\text{Cs}(\text{THF})\}\{\text{Al}(\text{O}^{\text{cHex}})_4\}_2\}_n$ (**3**)

1.6.1 Darstellung und Eigenschaften

Das trimere $[\text{cHexO}\{\text{Al}(\text{O}^{\text{cHex}})_2\}_2]$ reagiert mit CsF zu einem unerwarteten Produkt: Beim Erhitzen eines 1:1-Gemisches aus $[\text{cHexO}\{\text{Al}(\text{O}^{\text{cHex}})_2\}_2]$ und CsF in THF/Toluol kristallisiert nach Einengen des Lösungsmittels überraschend das homoleptisch polymere Cs-Alkoxometallat $[\{\text{Cs}(\text{THF})_2\}\{\text{Cs}(\text{THF})\}\{\text{Al}(\text{O}^{\text{cHex}})_4\}_2]_n$ **3**. Neben **3** muß sich im Rest des Reaktionsgemisches sämtliches Halogenid in Form einer neutralen Verbindung gebildet haben:



3 ist ein farbloser, luftempfindlicher Feststoff, der sich als Cs-Salz in THF und unpolaren Lösungsmitteln nur schlecht, in DMSO jedoch gut lösen läßt. Der nach der Filtration zurückbleibende Rest des Reaktionsgemisches löst sich als neutrales Molekül erwartungsgemäß in Toluol oder THF, läßt sich aus diesen aber nicht zur Kristallisation bringen. Ein in Toluol- d_8 aufgenommenes ^{19}F -NMR-Spektrum gibt keinen Aufschluß hinsichtlich einer gebildeten Fluoro-Verbindung, sondern belegt, daß kein einheitliches Nebenprodukt gebildet wurde.

1.6.2 IR-Spektroskopie

Das Spektrum von **3** weist mit dem des trimeren $[\text{cHexO}\{\text{Al}(\text{O}^{\text{cHex}})_2\}_2]$ einige Gemeinsamkeiten auf. Im Fingerprint-Bereich von 1260 cm^{-1} - 750 cm^{-1} zeigen beide Verbindungen Absorptionen bei ähnlichen Wellenzahlen, die auf die Valenzschwingungen des Cyclohexyl-Liganden und die gekoppelten Aluminium-Alkoxo-Schwingungen zurückzuführen sind. Mit dem Aufbrechen der trimeren Struktur zum Alkoxometallat findet sich nunmehr nur noch eine intensive Bande bei 739 cm^{-1} , die der AlO-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die Cäsium-Sauerstoff-Valenzschwingung tritt als schwache Bande bei 383 cm^{-1} auf.

Tabelle 8: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **3** mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
1256	m	vCO
1096	s, br	vAlOC
739	s	vAlO
383	m	vCsO

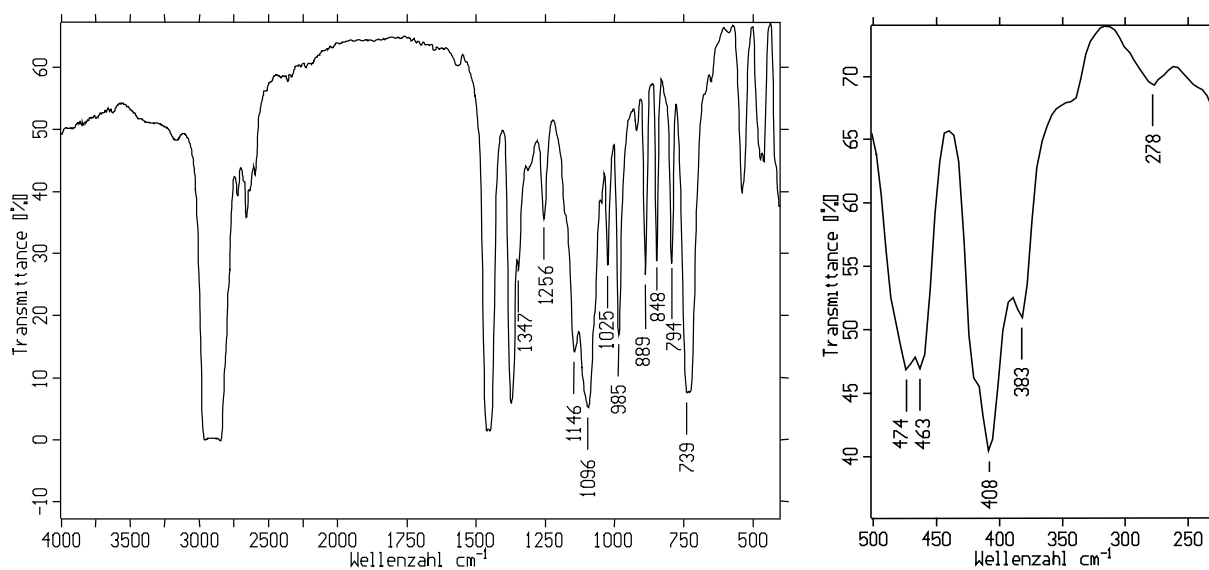


Abbildung 10: IR- und FIR-Spektrum von **3**

1.6.3 NMR-Spektroskopie

Das ^1H -NMR-Spektrum weist neben dem breiten Multipllett der cycloaliphatischen Protonen keine Besonderheiten auf. Die verschiedenen koordinierenden THF-Liganden machen sich in der chemischen Verschiebung nicht bemerkbar, so daß nur ein gemeinsamer Signalsatz gefunden wird. Demgegenüber lassen sich im ^{13}C -NMR-Spektrum sehr wohl die Kohlenstoffatome verschiedener THF-Liganden unterscheiden. Sie finden sich als Signale der Intensität 1:2 bei 25,5 ppm und 26,4 ppm bzw. 67,4 ppm und 69,0 ppm. Das ^{27}Al -Spektrum zeigt bei $\delta = 52,6$ ppm für das verzerrt tetraedrisch koordinierte Aluminiumatom eine vergleichbare chemische Verschiebung wie für das in der Literatur beschriebene, aber nach anderer Methode dargestellte Alkoxometallat-Anion $[\text{Al}(\text{O}^{\text{C}}\text{Hex}_2)_4]^-$ [22, 27].

1.6.4 Massenspektrometrie

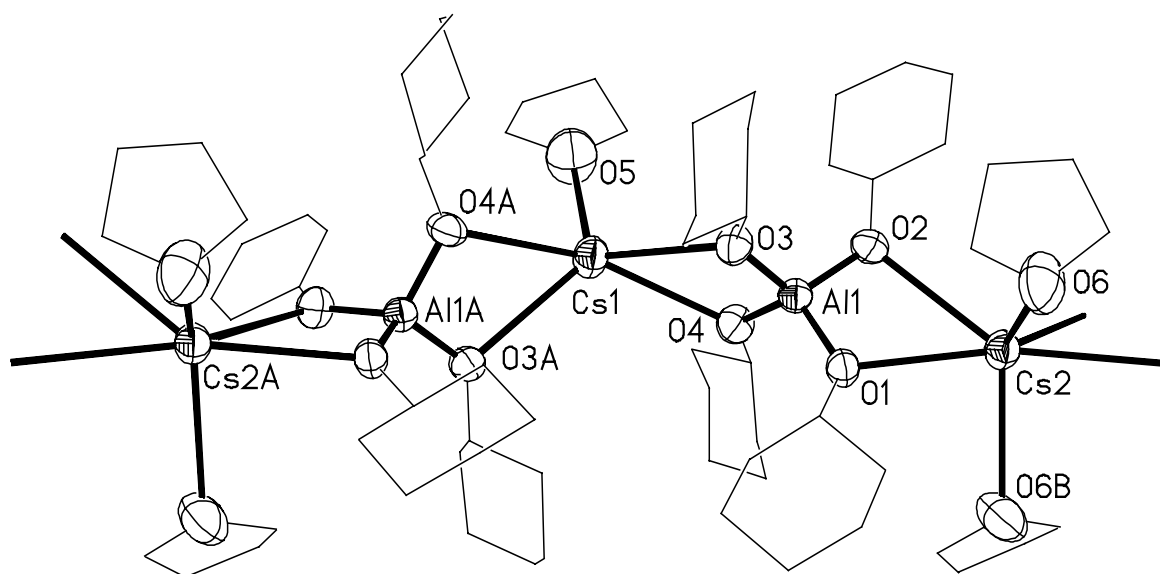
3 weist trotz seines salzartigen Charakters im Massenspektrum größere Fragmente auf, die sowohl Bruchstücken aus der polymeren Kette, als auch Umlagerungsprodukten zuzuordnen sind. Neben dem fünfkernigen Abbauprodukt $[\text{Cs}_2\text{Al}_3\text{O}(\text{O}^{\text{C}}\text{Hex})_6]^+$ als schwerstem Fragment bei $m/z = 1041$ treten im Spektrum weitere Signale auf, die auf schrittweisen Abbau der polymeren Kette schließen lassen.

Tabelle 9: Fragmente im Massenspektrum von **3** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
1041	7	$[\text{Cs}_2\text{Al}_3\text{O}(\text{O}^{\text{C}}\text{Hex})_6]^+$
691	11	$[\text{Cs}_2\text{Al}(\text{O}^{\text{C}}\text{Hex})_4]^+$
650	64	$[\text{Cs}_3\text{Al}_2(\text{O}^{\text{C}}\text{Hex})_2]^+$
558	32	$[\text{CsAl}(\text{O}^{\text{C}}\text{Hex})_4+\text{H}]^+$
458	8	$[\text{CsAl}(\text{O}^{\text{C}}\text{Hex})_3+\text{H}]^+$
132	100	$(\text{Cs})^+$

1.5.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)

Verbindung **3** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe Pnna mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Metallat bildet ein Koordinationspolymer, das entlang der kristallographischen c-Achse ausgerichtet ist und aus einer Kette μ_2 -verbrückender $[\text{Al}(\text{O}^{\text{C}}\text{Hex})_4]^-$ -Anionen, sowie THF-solvatisierter Cäsiumkationen gebildet wird. Die Alkoxoliganden weisen nach außen hin von der Kette fort und nehmen damit eine Stellung geringstmöglicher sterischer Hinderung ein. Innerhalb des Stranges alternieren hexa- und pentakoordinierte Kationen, die jeweils auf einer C2-Achse zu liegen kommen. Cs(1) ist aus sterischen Gründen nur fünffach koordiniert und wird dabei lediglich von einem THF-Molekül solvatisiert.

**Abbildung 11:** Ausschnitt aus der polymeren Molekülstruktur des Cs-Alkoxometallates **3**.

In dieser Anordnung bildet Cs(1) mit dem Solvens und den zweizählig chelatisierenden, μ_2 -verbrückenden Alkoxoliganden eine verzerrt tetragonale Pyramide. Die Winkelsumme um die Pyramide aufspannende Bindung C(1)-O(5) beträgt 336° . Cs(2) wird wie Cs(1) von je zwei $[\text{Al}(\text{O}^\circ\text{Hex})_4]^-$ -Anionen chelatisiert, erreicht aber im Gegensatz zu Cs(1) durch ein zweites solvatisierendes THF-Molekül die für Cs-Kationen günstigere KZ 6. Die Geometrie um Cs(2) kann, wenn überhaupt, nur als sehr stark verzerrtes Oktaeder betrachtet werden, welches jeweils über eine Kante mit dem Tetraeder des Anions verknüpft ist. Die Aluminiumatome sind verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei die Bindungslängen mit durchschnittlich 174 pm im erwarteten Bereich μ_2 -verbrückender Aluminium-Sauerstoffbindungen in Alkoxometallaten liegen. Die Aluminiumzentren bilden über die verbrückenden Alkoxoliganden mit den Alkalikationen annähernd planare, in der polymeren Kette unterschiedlich zueinander geneigte AlO_2Cs -Vierringe. Die mit Cs(1) als gemeinsamer Spitze anstoßenden Vierringe sind um 55° verdreht, die zwischen den beiden C_2 -Achsen liegenden und Al(1) als gemeinsame Spitze aufweisenden Ebenen stehen mit 91° praktisch senkrecht zueinander. Die Flächen um das Zentrum Cs(2) zeigen mit 39° Neigung zueinander die geringste Verkipfung. **3** gehört zu den wenigen polymeren Aluminium-Alkoxometallaten. Eine vergleichbare Cäsiumverbindung ist bislang noch nicht beschrieben, doch weist die Struktur von $[(^i\text{PrOH})_2\text{KAl}(\text{O}^i\text{Pr})_4]_n$ gleichfalls eine polymere Kette solvatisierter Alkalikationen und Aluminium-Alkoxometallaten auf [28]. Beiden Verbindungen gemein ist die nichtlineare Ausrichtung der Kette entlang einer Achse, die durch sterischen Anspruch der Alkoxoliganden und Koordination von Donorsolventien bedingt wird. Die Bindungen zwischen Cäsium und Alkoxoliganden variieren in **3** über einen Bereich von 300 bis 307 pm und sind aufgrund des größeren Kationenradius erwartungsgemäß länger als in der beschriebenen Kaliumverbindung, für die sich Abstände K-O von 267 bis 304 pm finden. Zu den THF-Molekülen betragen die Abstände am pentakoordinierten Cs1 306 pm, am verzerrt oktaedrisch umgebenen Cs(2) jedoch 314 pm. Alle Cs-O-Kontakte weisen somit eine Länge auf, die vergleichbar im Cäsiumphenolat $[\text{CsOPh}]_3$ [29] mit 300 – 330 pm oder in $[\text{Cs}_2[\text{O}\{\text{PhCH}_2\text{In}(\text{OCH}_2\text{Ph})_2\}_4]]$ [30] mit 304 – 310 pm gefunden werden. Die Winkel in den AlO_2Cs - Vierringen betragen an den Alkalikationen gerundet 52° und am Aluminiumzentrum 100° . Im angeführten $[(^i\text{PrOH})_2\text{KAl}(\text{O}^i\text{Pr})_4]_n$ liegen die Winkel mit gemittelten 55° und 101° sehr nahe bei denen in **3** gemessenen.

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] in **3**

Cs(1)-O(3)	3,000(6)	Cs(2)-O(6)	3,141(9)
Cs(1)-O(4)	3,030(7)	Al(1)-O(1)	1,747(5)
Cs(1)-O(5)	3,06(1)	Al(1)-O(2)	1,736(6)
Cs(2)-O(1)	3,066(5)	Al(1)-O(3)	1,729(7)
Cs(2)-O(2)	3,057(6)	Al(1)-O(4)	1,732(7)
O(3)-Cs(1)-O(4)	52,1(2)	Cs(2)-O(2)-C(2)	125,1(7)
O(3)-Cs(1)-O(5)	117,2(1)	Al(1)-O(2)-C(2)	131,0(7)
O(4)-Cs(1)-O(5)	101,4(1)	Cs(1)-O(3)-Al(1)	104,6(3)
O(1)-Cs(2)-O(2)	51,6(2)	Cs(1)-O(3)-C(3)	126,7(5)
O(1)-Al(1)-O(2)	99,7(3)	Al(1)-O(3)-C(3)	127,5(6)
O(3)-Al(1)-O(4)	99,9(3)	Cs(1)-O(4)-Al(1)	103,3(3)
Cs(2)-O(1)-Al(1)	103,1(2)	Cs(1)-O(4)-C(4)	127,8(6)
Cs(2)-O(1)-C(1)	125,9(4)	Al(1)-O(4)-C(4)	128,6(7)
Al(1)-O(1)-C(1)	129,8(5)	Cs(1)-O(5)-C(51)	123,9(6)
Cs(2)-O(2)-Al(1)	103,8(3)	Cs(2)-O(6)-C(61)	107,2(9)

1.7 Metathesereaktionen der Erdmetallhalogenide

1.7.1 Einleitung

Die Elementhalogenide der 13. Gruppe gehen sehr leicht Ligandenaustauschreaktionen unter Salzeliminierung ein, wobei diese mit Additionsreaktionen in Konkurrenz tritt, so daß bei genügender Zugabe eines weiteren basischen Liganden sowohl homo- und heteroleptische Neutralkomplexe, als auch die entsprechenden Metallate gebildet werden können [7f, 7h]. Bei geeigneter Reaktionsführung und passendem Liganden sollte es gelingen, homoleptische Alkoxo-Metallatkomplexe unter Verdrängung aller Halogenidliganden auszubilden:



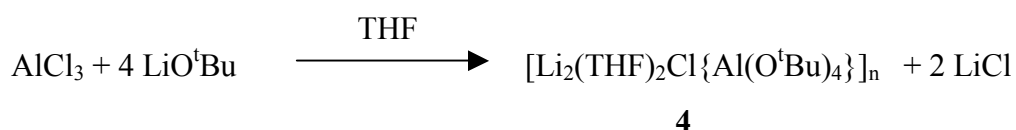
Die Darstellung neutraler Alkoxide der 13. Gruppe aus ihren Elementhalogeniden gehört zu den gebräuchlicheren Synthesemethoden und ist insbesondere für das sonst schwer zugängliche Al(OMe)_3 [31] und die Isopropoxo-Verbindungen von Gallium und Indium geeignet, von denen sich für letztere die meisten der bislang charakterisierten, verzweigten

Alkoxide ableiten [32, 33]. Eine Reaktion zum heterobimetallischen Alkoxometallat ist auf diesem Wege von geringerer synthetischer Bedeutung, da sich die Darstellung aus den Elementen im zugehörigen Alkohol im allgemeinen als die vorteilhaftere herausgestellt hat, sofern jener eine genügend hohe Reaktivität gegenüber den Metallen aufweist [2]. Für schwach saure, oder auch feste Alkohole kann die in Lösung stattfindende Metathesereaktion eine günstige Alternative darstellen und im Falle eines nicht vollständigen Halogenidaustausches gegen einen Alkoxoliganden zu interessanten heteroleptischen Metallaten führen. Im folgenden sind die Reaktionen einiger Element-13-Halogenide mit den Alkalisalzen sterisch interessanter Alkohole beschrieben.

1.8 $[\text{Li}_2(\text{THF})_2\text{Cl}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}]_n$ (**4**)

1.8.1 Darstellung und Eigenschaften

Aluminiumchlorid reagiert mit vier Äquivalenten Lithium-tert.-Butanolat in THF-Lösung zum polymeren, heterobimetallischen Alkoxometallat $[\text{Li}_2(\text{THF})_2\text{Cl}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}]_n$ **4**:



Ganz wie beabsichtigt hat sich das homoleptische Aluminiumalkoxometallat $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^-$ gebildet, welches in Lösung jedoch sofort beidseitig die ihm nächsten metallischen Reaktionspartner chelatisiert und aus Elektroneutralitätsgründen eine polymere Verknüpfung des Alkalimetalles mit den freigesetzten Halogenidionen ermöglicht. Die Verbindung bildet einen farblosen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Festkörper mit ionischen Eigenschaften, die sich in einem hohem Schmelzpunkt und geringer Löslichkeit in unpolaren Solventien äußern. Die Bildung von **4** überrascht nicht, da der kleine Kationenradius und eher homöopolare Bindungscharakter in manchen Fällen den Einbau des Alkalimetalles vor einer spontanen Salzeliminierung begünstigt [7f]. Aus der Reaktion ist ersichtlich, daß neben **4** noch zwei Mol Lithiumchlorid gebildet werden. **4** kristallisiert in mehreren Fraktionen mit mäßiger Ausbeute bei Raumtemperatur und in der Kälte frei von weiterem Lithiumchlorid, das in der THF-Lösung zurückbleibt. Die neu gebildete Verbindung **4** stellt mit ihrer polymeren, halogenverbrückten Struktur einen interessanten, mehrkernigen Baustein dar, dessen reaktive Zentren am Chlor einerseits und die Alkoxogruppe andererseits, Hoffnung zu vielfältigen Verknüpfungsmöglichkeiten geben.

1.8.2 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum der Verbindung **4** setzt sich aus den Schwingungsabsorptionen des tert.-Butoxyliganden, sowie der Metall-Sauerstoff-Schwingung und Resonanz der Metall-Halogenschwingung zusammen. Die Schwingungen ν_{CO} des Alkoxoliganden liegen wie bei tert.-Butanol bei 1238 cm^{-1} und 1204 cm^{-1} . Der Wellenzahlenbereich von 1100 cm^{-1} bis 990 cm^{-1} umfaßt die Absorptionen, die sowohl auf ν_{CO} des freien Alkoxoliganden als auch auf die gekoppelte Schwingung ν_{AlOC} zurückzuführen ist. Den beobachteten Absorptionen bei 674 cm^{-1} und 611 cm^{-1} werden die Aluminium-Sauerstoff-Schwingung zugeordnet und liegen in einem Bereich, der auch für die vergleichbaren Verbindungen $[\text{ClM}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}]$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$) gefunden wird [34, 35]. Im FIR-Bereich verursachen Lithium-Sauerstoff- und Lithium-Chlor-Schwingungen dicht beieinander liegende Resonanzen bei 397 cm^{-1} und 380 cm^{-1} .

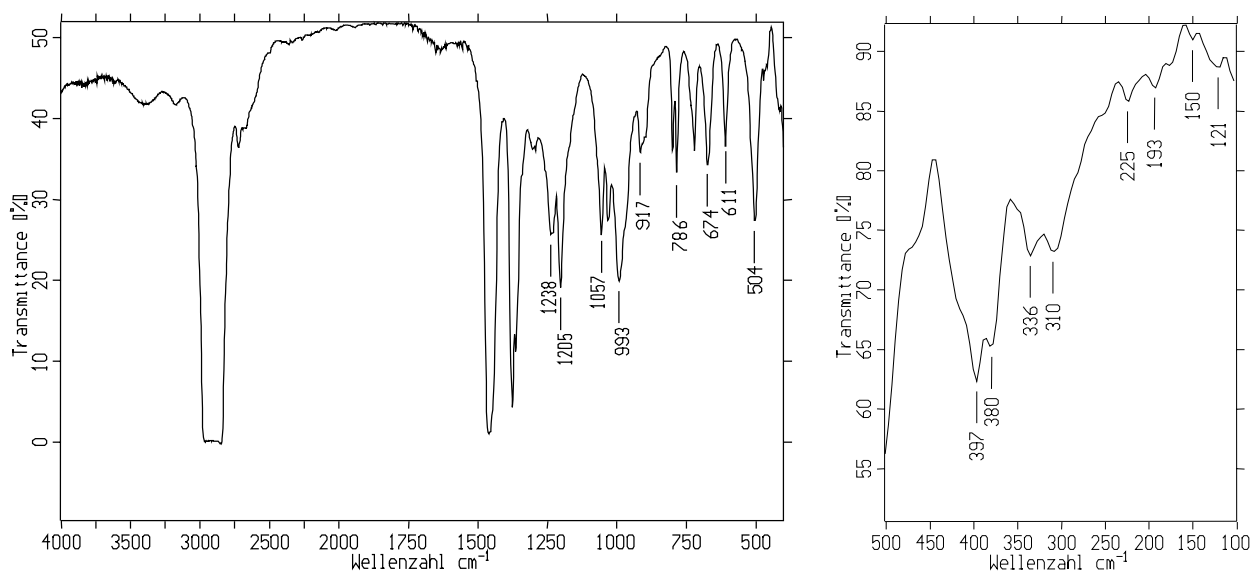


Abbildung 12: IR- und FIR-Spektrum von **4**

Tabelle 11: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **4** mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnungsvorschlag
1205	s	ν_{CO}
1033	m	ν_{CO} (THF)
674	m	ν_{AlO}
611	m	ν_{AlO}
397	m	ν_{LiO}
380	m	ν_{LiCl}

1.8.3 NMR-Spektroskopie

Das Protonenspektrum von **4** weist keine Besonderheiten auf. Die Methylprotonen bilden ein das Spektrum dominierendes Singulett bei 1,31 ppm, die koordinierenden THF-Moleküle weisen die für den Ether charakteristischen Absorptionen bei 1,66 ppm und 3,51 ppm auf. Das ^{13}C -NMR erlaubt es, die ähnlichen, aber nicht äquivalenten Alkoxogruppen voneinander zu unterscheiden. Die Kohlenstoffe der Methylgruppen erzeugen im Spektrum ein eng beieinander liegendes Quartett zwischen 34,0 ppm und 34,3 ppm und die vier tertiären Kohlenstoffe gleichfalls ein Muster von vier Linien bei 67,1 ppm bis 67,5 ppm. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum liefert erwartungsgemäß nur ein einziges Signal bei 52,6 ppm und liegt im Bereich tetraedrisch koordinierten Aluminiums [22].

1.8.4 Massenspektrometrie

Die polymere Kette von **4** zerfällt unter Elektronenstoß-Ionisation zu Fragmenten, in denen vornehmlich die LiO_xAl -Struktur vorzufinden ist und damit die hohe Stabilität dieses zentralen Strukturmotives bestätigt. Halogenhaltige Spezies werden dagegen in diesem Maße nicht detektiert. Als schwerstes Bruchstück findet sich bei $m/z = 679$ das fünfkernige Radikalkation $[\text{Li}_2\text{Al}_3(\text{O}^t\text{Bu})_8]^+$, und das intensivste Signal tritt bei $m/z = 253$ auf, dem die bimetallische, halogenfreie Einheit $[\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_8]^+$ zugeordnet wird.

Tabelle 12: Fragmente im Massenspektrum von **4** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
679	1	$[\text{Li}_2\text{Al}_3(\text{O}^t\text{Bu})_8]^+$
565	1	$[\text{Li}_2\text{Al}_3\text{O}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]^+$
508	1	$[\text{Li}_2\text{Al}_3\text{O}_3(\text{O}^t\text{Bu})_5]^+$
491	3	$[\text{Al}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6]^+$
418	2	$[\text{Al}_2(\text{O}^t\text{Bu})_5]^+$
311	32	$[\text{LiAl}_2\text{O}_2(\text{O}^t\text{Bu})_3]^+$
295	21	$[\text{LiAl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_3]^+$
253	100	$[\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_8]^+$
195	85	$[\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_2]^+$
57	42	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$

1.8.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $I2/a$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. **4** bildet entlang der kristallographischen a -Achse einen polymeren Strang kantenverknüpfter Tetraeder und weist eine Schichtung entlang der a -Achse auf. Das $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Bu})_4]^-$ -Anion chelatisiert beidseitig Lithiumkationen und bildet über μ_2 -Verbrückung zwei senkrecht zueinander stehende AlO_2Li -Vierringe. Die zweite positive Ladung wird durch ein Chloridion ausgeglichen, das auf einem Inversionszentrum zu liegen kommt und eine lineare $\text{Li}-\text{Cl}-\text{Li}$ -Kette ausbildet, welche damit die polymere Struktur von **4** zur Folge hat.

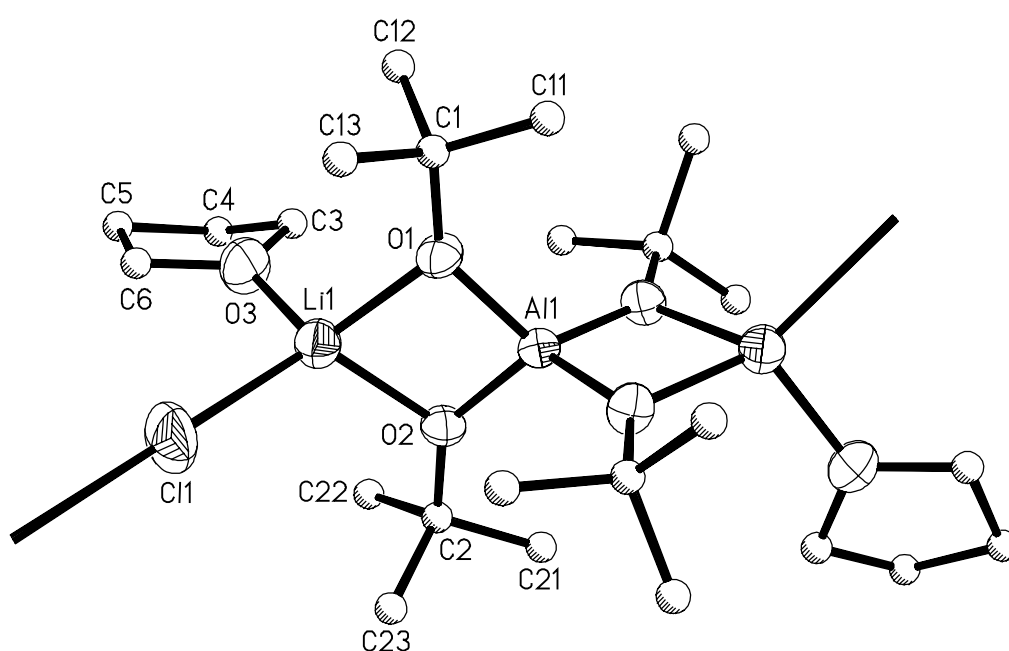


Abbildung 13: Molekülstruktur der polymeren Verbindung **4**

Die vierte Koordinationsstelle der Alkaliionen wird jeweils durch ein THF-Molekül ergänzt. Neben dem Inversionszentrum findet sich auch eine C_2 -Achse, die durch das Al(1) verläuft. Der strukturbestimmende AlO_2Li -Vierring ist ein Motiv, das sich in sehr vielen lithiumkoordinierten Aluminium-Alkoxoverbindungen wiederfindet, jedoch mehrheitlich monomer und daher mit sowohl terminalen als auch verbrückenden Alkoxoliganden vorliegt. Die Struktur von **4** weist mit ihrem polymeren Charakter jedoch nur verbrückende Liganden zum Aluminiumzentrum auf, deren mittlere Bindungslänge zu Al(1) mit 175 pm gemessen wird. Die Bindungsverhältnisse lassen sich am besten mit dem polymeren $[(^i\text{PrOH})_2\text{K}(\mu\text{O}^i\text{Pr})_2\text{Al}(\mu\text{O}^i\text{Pr})_2]_n$ [28] vergleichen, in welchem gleichfalls nur verbrückende Al-O-Bindungen auftreten, die eine mittlere Länge von 174 pm aufweisen. Die Innenwinkel

des AlO_2Li -Vierringes betragen an $\text{Al}(1)$ 92° und an $\text{Li}(1)$ 78° und liegen damit ebenso im Erwartungsbereich wie die Längen der Lithium-Sauerstoffbindungen, für welche Werte von 197 bis 200 pm gemessen werden. Auffälligstes Strukturelement ist die lineare $\text{Li}-\text{Cl}-\text{Li}$ -Brücke, mit dem Inversionszentrum auf $\text{Cl}(1)$ und einem $\text{Li}-\text{Cl}$ -Abstand von 231,8 pm. Ein ganz ähnliches, gleichfalls symmetriebedingtes Motiv findet sich in $[\text{Li}(\text{PMDTA})_2\text{Cl}][\text{Li}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)\}_2]$ [36], für welches eine Metall-Halogen-Distanz von 271 pm angegeben wird.

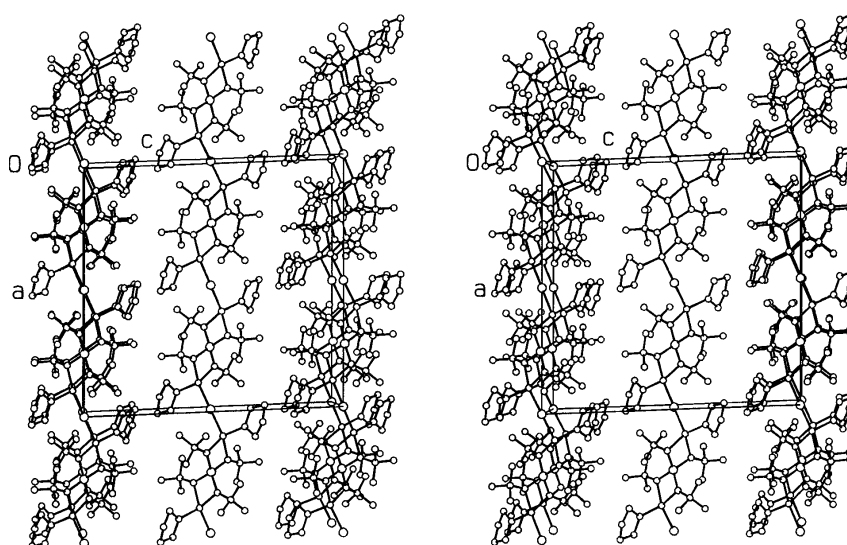


Abbildung 14: Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **4**

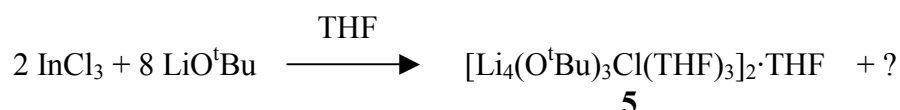
Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel $[\circ]$ in **4**

$\text{Li}(1)-\text{Cl}(1)$	231,8(4)	$\text{Li}(1)-\text{O}(1)$	199,4(4)
$\text{Al}(1)-\text{O}(1)$	175,2(1)	$\text{Li}(1)-\text{O}(2)$	197,2(4)
$\text{Al}(1)-\text{O}(2)$	174,6(1)	$\text{Li}(1)-\text{O}(3)$	198,9(4)
$\text{Li}(1)-\text{Cl}(1)-\text{Li}(1b)$	180	$\text{Cl}(1)-\text{Li}(1)-\text{O}(1)$	130,2(2)
$\text{O}(1)-\text{Al}(1)-\text{O}(2)$	91,60(6)	$\text{Cl}(1)-\text{Li}(1)-\text{O}(2)$	117,9(2)
$\text{O}(1)-\text{Al}(1)-\text{O}(1a)$	118,56(8)	$\text{Cl}(1)-\text{Li}(1)-\text{O}(3)$	101,9(2)
$\text{O}(2)-\text{Al}(1)-\text{O}(1a)$	119,63(7)	$\text{O}(1)-\text{Li}(1)-\text{O}(2)$	78,4(1)
$\text{O}(2)-\text{Al}(1)-\text{O}(2a)$	118,50(8)	$\text{O}(1)-\text{Li}(1)-\text{O}(3)$	111,5(2)
$\text{Al}(1)-\text{O}(1)-\text{Li}(1)$	94,3(1)	$\text{O}(2)-\text{Li}(1)-\text{O}(3)$	116,9(2)
$\text{Al}(1)-\text{O}(2)-\text{Li}(1b)$	95,3(1)		

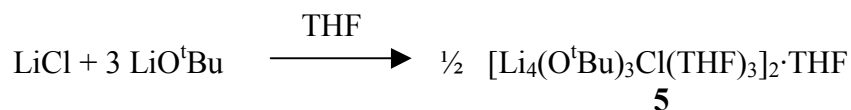
1.9 [Li₄(O^tBu)₃Cl(THF)₃]₂·THF (**5**)

1.9.1 Darstellung und Eigenschaften

Indium- und Galliumtrichlorid sollten mit einem Überschuß an Lithium-tert.-Butanolat eine zu Aluminiumchlorid analoge Reaktion zeigen und zu einem chloroverbrückten Alkoxometallat reagieren, oder sich im günstigeren Fall zur halogenfreien Verbindung umsetzen. Unter entsprechenden Reaktionsbedingungen kann aus Galliumchlorid und dem Alkalisalz kein charakterisierbarer Feststoff isoliert werden. Bei Versuchen, Indiumchlorid mit vier Äquivalenten Lithium-tert.-Butanolat in THF-Lösung umzusetzen, bildet sich überraschend der indiumfreie Alkalimetallkomplex **5**, der in mehreren Fraktionen in Form farbloser, hydrolyseempfindlicher Stäbchen kristallin erhalten wird:



Der hohe Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit in unpolaren Solventien weisen auf stark ionische Anteile innerhalb der Verbindung hin. Aus dem isolierten Produkt geht hervor, daß eine In-O-Bindungsknüpfung unter LiCl-Abspaltung stattgefunden haben muß, so daß in der verbleibenden Reaktionslösung eine gemischt halogen-alkoxohaltige Indiumverbindung enthalten sein sollte, die aber im Versuch nicht zur Kristallisation zu bringen ist. Die stöchiometrische Zusammensetzung von **5** legt nahe, daß die Verbindung auch durch die rationale Reaktion eines Äquivalents Lithiumchlorid mit 3 Äquivalenten Lithium-tert.-Butanolat in THF-Lösung darstellbar ist:



Beide Reaktionen führen nach röntgenographischen Untersuchungen zum gleichen Produkt. Die jeweils eingesetzte Base [O^tBu][−] kann abhängig vom Gegenion und eingesetztem Lösungsmittel in verschiedenen Assoziationsgraden vorkommen [37-42]. Für LiO^tBu sind aus THF-Lösungen bereits Hexamere mit hexagonal-prismatischer Struktur kristallisiert und charakterisiert worden [43], und **5** kann als LiCl-Insertion in ein ähnlich aufgebautes Aggregat aufgefaßt werden, aus welchem heraus die Doppel-Heterokubanstruktur der Verbindung **5** resultiert.

1.9.2 IR-Spektroskopie

Im Spektrum werden neben der markanten Bande der O^tBu-Gruppe für ν_{CO} bei 1210 cm^{-1} auch Banden für das freie (1074 cm^{-1}) und die koordinierenden THF-Moleküle (1052 cm^{-1}) gefunden. Die LiO-Schwingungs-Resonanz findet sich bei 403 cm^{-1} und somit bei einer um 6 cm^{-1} höheren Wellenzahl als im polymeren **4**. Die Bande ist als Schulter verbreitert und überdeckt das Signal der LiCl-Schwingungsabsorption.

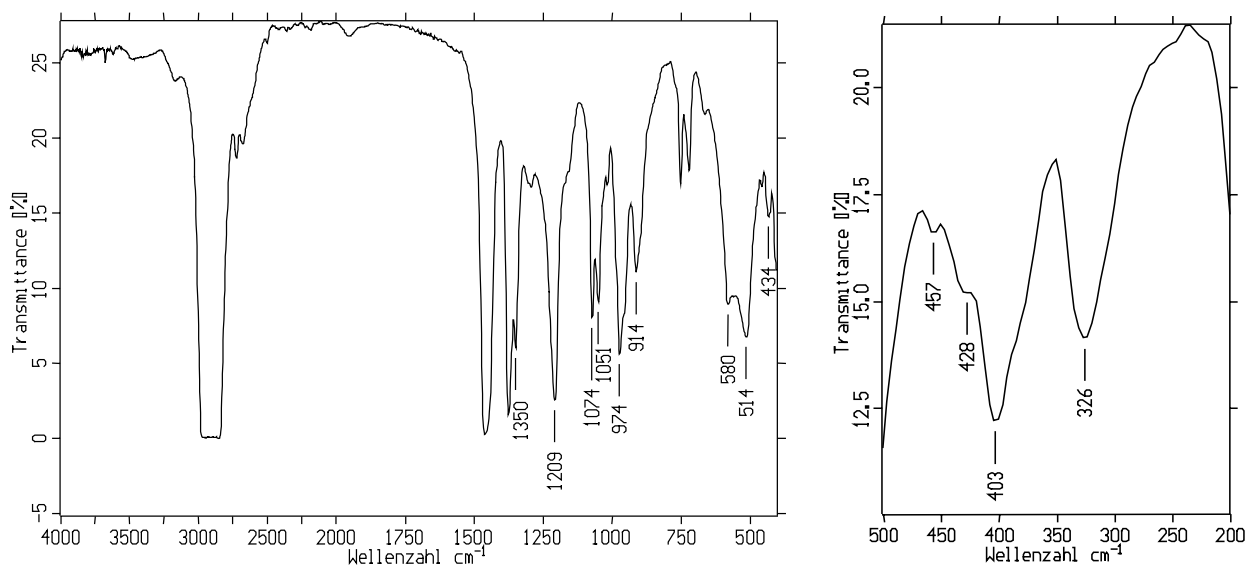


Abbildung 15: IR- und FIR-Spektrum von **5**

Tabelle 14: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **5** mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
1209	vs	ν_{CO} (O ^t Bu)
1074	s	$\nu_{\text{as}}\text{COC}$ (THF _{frei})
1051	m	$\nu_{\text{as}}\text{COC}$ (THF _{koord.})
914	m	$\nu_{\text{a}}\text{COC}$ (THF _{frei, koord.})
403	m, br	$\nu_{\text{LiO}}, \nu_{\text{LiCl}}$

1.9.3 NMR-Spektroskopie

In der Struktur von **5** finden sich zwei geometrisch verschiedene O^tBu-Funktionen im Verhältnis 2:1, die im ^1H -NMR-Spektrum durch zwei Singuletts entsprechender Intensität bei 1,09 ppm und 1,32 ppm in Erscheinung treten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum verursachen die nichtäquivalenten Alkoxogruppen zwei Signalsätze bei 32,6 ppm und 68,8 ppm bzw. 32,5 ppm und 68,5 ppm.

1.9.4 Massenspektrometrie

Im EI-MS-Spektrum zeigt die salzartige, schwer flüchtige Verbindung **5** mit dem intensivsten Signal bei $m/z = 122$ das Auftreten des Fragments $[\text{Li}_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{Cl}]^+$ an. Weiterhin kann das als Edukt in der Reaktion eingesetzte Lithiumsalz als Radikalkation $[\text{LiO}^t\text{Bu}]^+$ bei $m/z = 80$ detektiert werden.

Tabelle 15: Fragmente im Massenspektrum von **5** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
122	100	$[\text{Li}_2(\text{O}^t\text{Bu})\text{Cl}]^+$
80	11	$[\text{LiO}^t\text{Bu}]^+$

1.9.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Auffälligstes Merkmal ist die Doppel-Heterokubanstruktur des zentrosymmetrischen Moleküls, welches aus zwei verzerrt würfelförmigen $[\text{Li}_4(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Cl}(\text{THF})_3]_2$ -Fragmenten besteht. In diesen Einheiten hat ein Chloratom die Position eines einzelnen Sauerstoffatoms aus einem Li_3O_3 -Würfel ersetzt. Die Deformation der Heterokubangerüste wird durch die stark unterschiedlichen Bindungslängen hervorgerufen, die zwischen Lithium und Sauerstoff im Durchschnitt zu 192,5 pm, zwischen Lithium und Halogen aber zu mittleren 250 pm bestimmt werden. Eine besonders starke Verzerrung äußert sich im Bindungswinkel $\text{Li}(1)\text{-Cl}(1)\text{-Li}(3)$, der mit nur 65° weit von der idealen Würfelgeometrie abweicht. Demgegenüber wirken sich die sterischen Abstoßungen der Alkoxogruppen und THF-Moleküle nur geringfügig aus, da alle Liganden sich von den Ecken des Würfels frei in den Raum erstrecken können. Zusätzliche Li-Cl-Kontakte verbinden die Heterokubane und bilden dabei einen nahezu planaren Li_2Cl_2 -Vierring aus, dessen Innenwinkel an den Chlorzentren $82,5^\circ$ und an den Lithiumkationen $97,5^\circ$ betragen.

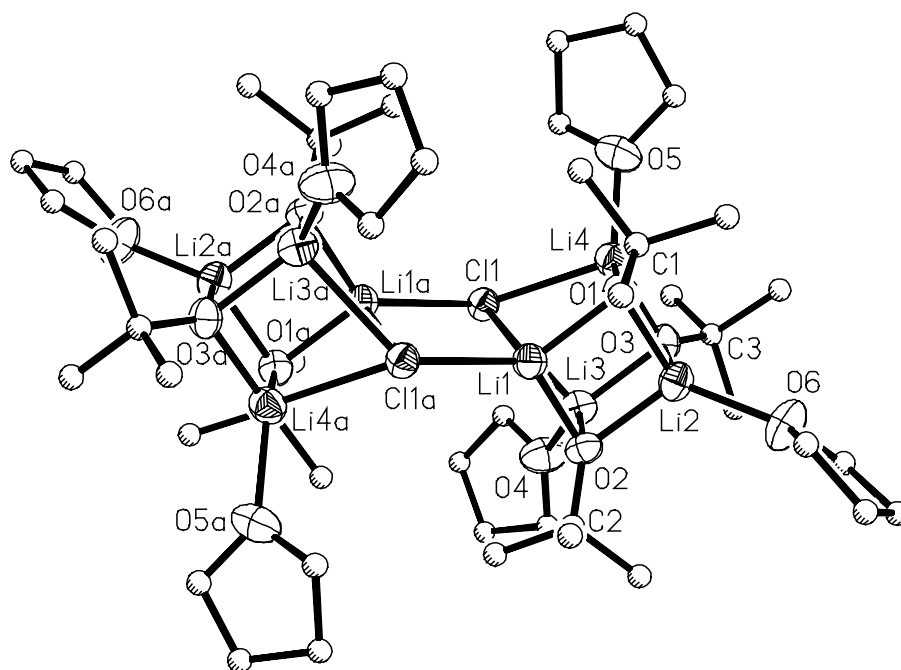


Abbildung 16: Darstellung des zentrosymmetrischen Moleküls **5**

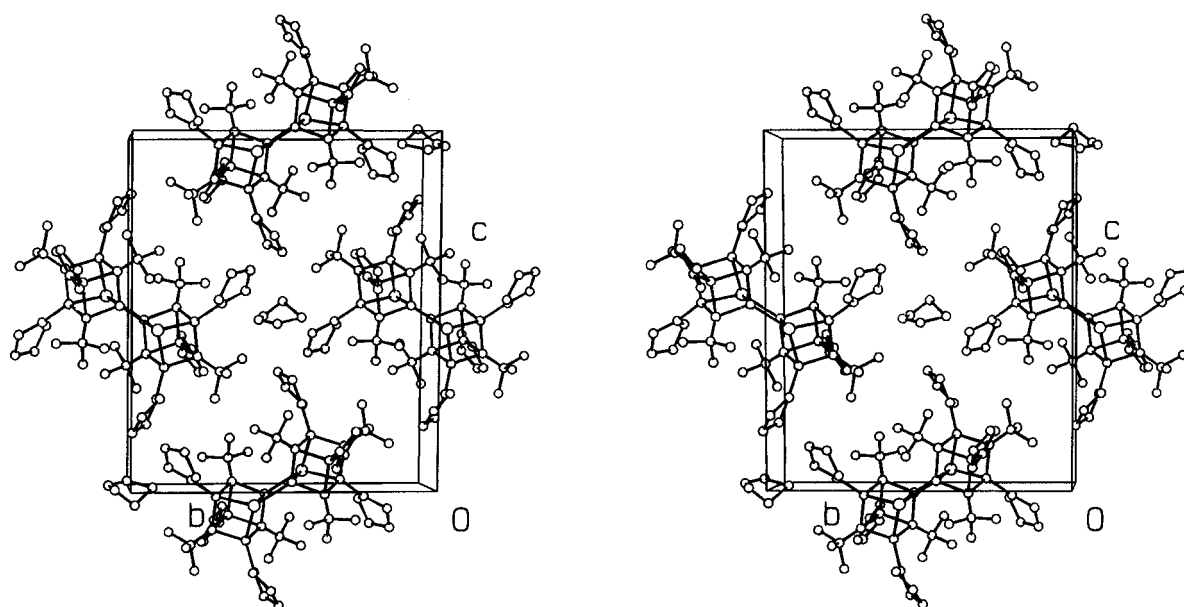


Abbildung 17: Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **5**

Tabelle 16: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **5**

Li(1)-Cl(1)	255,6(3)	Li(2)-O(2)	195,7(4)
Li(3)-Cl(1)	253,7(4)	Li(3)-O(2)	189,1(4)
Li(4)-O(1)	249,6(4)	Li(2)-O(3)	195,6(4)
Li(1a)-Cl(1)	239,7(3)	Li(3)-O(3)	192,1(4)
Li(1)-O(1)	192,6(4)	Li(4)-O(3)	191,1(4)
Li(2)-O(1)	195,0(4)	Li(3)-O(4)	200,8(4)
Li(4)-O(1)	190,6(4)	Li(4)-O(5)	203,7(4)
Li(1)-O(2)	190,8(4)	Li(2)-O(6)	210,4(4)
Li(1)-Cl(1)-Li(3)	65,8(1)	O(2)-Li(1)-Cl(1a)	127,9(2)
Li(1)-Cl(1)-Li(4)	67,0(1)	O(1)-Li(2)-O(2)	94,9(2)
Li(1)-Cl(1)-Li(1a)	82,5(1)	O(1)-Li(2)-O(3)	95,1(2)
Li(3)-Cl(1)-Li(4)	68,4(1)	O(1)-Li(2)-O(6)	121,7(2)
Li(3)-Cl(1)-Li(1a)	130,3(1)	O(2)-Li(2)-O(3)	94,6(2)
Li(4)-O(1)-Li(1a)	133,0(1)	O(2)-Li(2)-O(6)	120,8(2)
Li(1)-O(1)-Li(2)	83,7(2)	O(3)-Li(2)-O(6)	122,6(2)
Li(1)-O(1)-Li(4)	93,3(2)	Cl(1)-Li(3)-O(2)	99,7(2)
Li(2)-O(1)-Li(4)	83,5(2)	Cl(1)-Li(3)-O(3)	95,0(1)
Li(1)-O(2)-Li(2)	84,0(2)	Cl(1)-Li(3)-O(4)	103,1(1)
Li(1)-O(2)-Li(3)	93,6(2)	O(2)-Li(3)-O(3)	98,0(2)
Li(2)-O(3)-Li(3)	83,3(2)	O(2)-Li(3)-O(4)	128,9(2)
Li(2)-O(3)-Li(4)	83,3(2)	O(3)-Li(3)-O(4)	124,5(2)
Li(3)-O(3)-Li(4)	95,2(2)	Cl(1)-Li(4)-O(1)	99,5(1)
Cl(1)-Li(1)-O(1)	96,9(1)	Cl(1)-Li(4)-O(3)	96,6(2)
Cl(1)-Li(1)-O(2)	98,5(1)	Cl(1)-Li(4)-O(5)	105,(2)
Cl(1)-Li(1)-O(1a)	97,5(1)	O(1)-Li(4)-O(3)	98,1(2)
O(1)-Li(1)-O(2)	97,3(2)	O(1)-Li(4)-O(5)	126,9(2)
O(1)-Li(1)-Cl(1a)	129,2(2)		

1.10 Reaktion mit Metallhalogeniden

Anhand Verbindung **4** läßt sich überprüfen, ob Lewis-Säuren geeignet sind, die polymere Struktur zu öffnen und eine Metathesereaktion unter Alkalihalogenideliminierung einzugehen. Das Metallat sollte in monomerer Form in der Lage sein, als zweizähniger Chelatligand von einem Metallhalogenid μ_2 -verbrückend ein Halogenidion abzuspalten. In diesem Falle bleibt Lithiumchlorid einseitig, gleichfalls über die Alkoxoliganden μ_2 -verbrückt am Aluminiumzentrum gebunden, so daß aus dieser Anordnung ein insgesamt heterotrimetallischer Komplex resultiert. Bei quantitativer Salzbildung sind die für das $[\text{Al}(\text{OR})_4]^-$ -Anion beidseitig chelatisierenden Eigenschaften zu oligomeren bis polymeren Ketten, oder eine Funktion als μ_2 -verbrückender, aber terminaler Chelatligand am Zentralatom zu erwarten. Darüberhinaus sind für Lewis-saure Verbindungen auch Reaktionen vorstellbar, in denen die Addition eines weiteren negativen Liganden unter Erhöhung der Koordinationszahl in Konkurrenz mit der Salzeliminierung steht. Zur Untersuchung seiner Chelateigenschaften wird **4** deswegen mit verschiedenen Lewis-Säuren umgesetzt.

1.11 $\{[(\text{THF})_2\text{Li}]_2\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}\}[\text{InCl}_4]$ (**6**) und $\{[(\text{THF})_2\text{Li}]_2\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}\}[\text{FeCl}_4]$ (**7**)

1.11.1 Darstellung und Eigenschaften

4 verbindet sich mit den Lewis-sauren Metallhalogeniden InCl_3 und FeCl_3 in THF zu den getrennten Ionenpaaren $\{[(\text{THF})_2\text{Li}]_2\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}\}[\text{MCl}_4]$ ($\text{M} = \text{In}$ **6**, Fe **7**). Die Verbindungen stellen farblose bis blaßgelbe (Eisenkomplex), hydrolyseempfindliche Feststoffe dar, die sich nur in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder heißem THF lösen. In allen drei Reaktionen hat die Ausgangsverbindung **4** ganz überraschend nicht als Chelatligand, sondern als Chloriddonor für Lewissäuren fungiert. Darüberhinaus treten die komplexen Anionen nicht mit dem Aluminiummetallat in Wechselwirkung, sondern liegen als getrennte Ionenpaare in der Verbindung vor. Die Verbindungen des Eisens und Indiums sind insofern einzigartig und interessant, als es bislang kein dreikerniges heterobimetallisches Alkoxometallat gibt, das als großes, komplexes Gegenion zu einem zweiten Metallat wirkt.

1.11.2 IR-Spektroskopie

Die Spektren der Verbindungen **6** und **7** weisen naturgemäß nur geringe Unterschiede zu jenem des polymeren, chloroverbrückten $[\text{Li}_2(\text{THF})_2\text{Cl}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}]_n$ auf, da zwischen beiden Verbindungen nur der Austausch eines Chlorid-Liganden gegen ein THF-Molekül besteht und die separaten Tetrachlorometallate keinen sichtbaren Einfluß auf das Schwingungsverhalten zeigen. Der für νAlOC in Aluminium-Alkoxometallaten angegebene Wellenzahlbereich zwischen 1250 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} [2, 34, 44-46] ist in **6** und **7** gegenüber **4** um 8 bis 15 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen hin verschoben. Bis zum FIR-Bereich um 400 cm^{-1} sind die Spektren der Verbindungen **4**, **6** und **7** nahezu deckungsgleich, so daß auch die charakteristischen AlO-Schwingungsabsorptionen bei gleichen Frequenzen zu finden sind. Für νLiO findet sich in der Indiumverbindung unverändert ein Wert von 397 cm^{-1} ; im Eisenkomplex liegt die Absorption bei 383 cm^{-1} um 14 cm^{-1} niedriger. Die Halogenmetallschwingung absorbiert in **6** bei 332 cm^{-1} , in **7** findet sie sich im Spektrum bei 323 cm^{-1} .

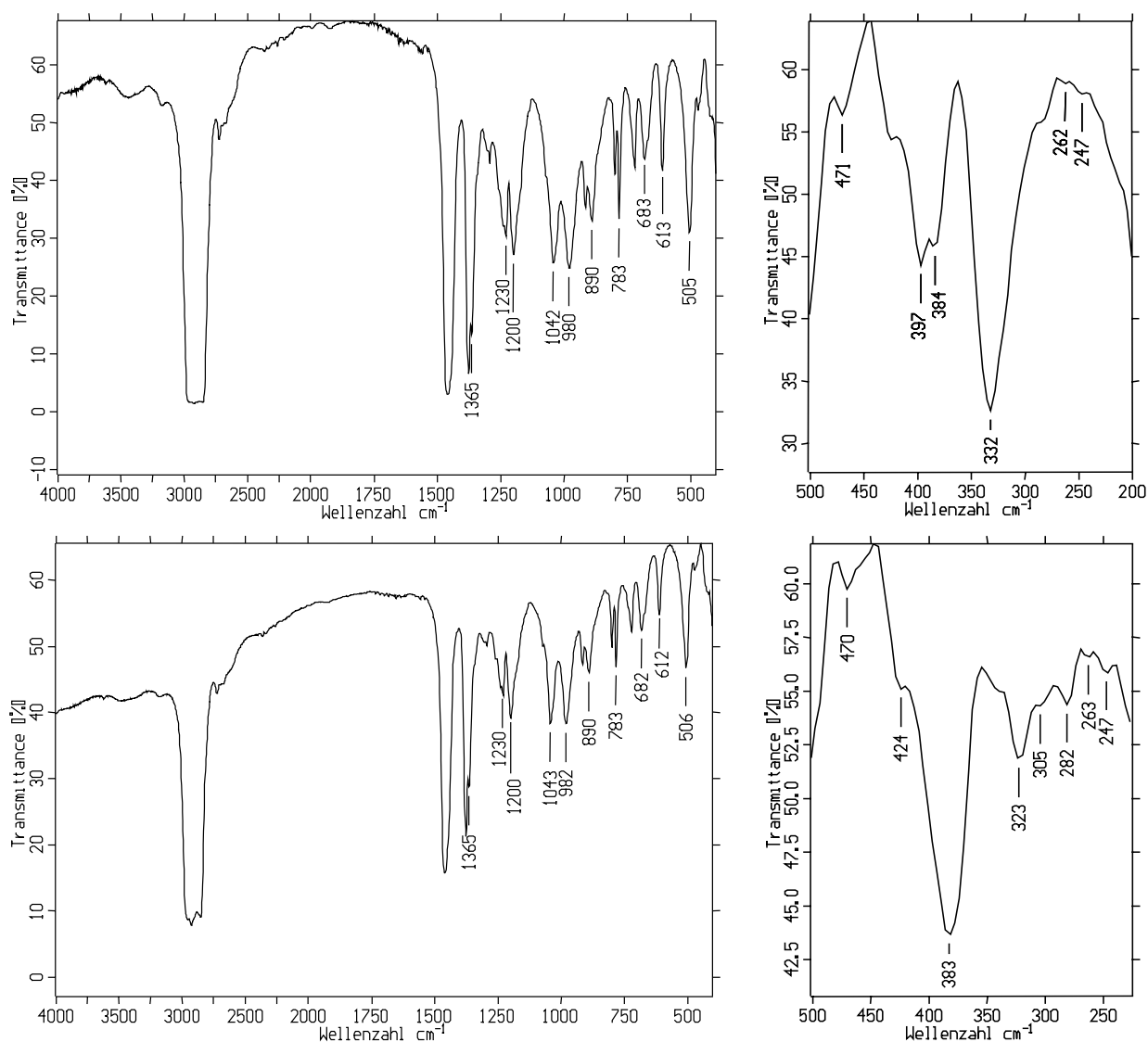


Abbildung 18: IR- und FIR-Spektren von **6** (oben) und **7** (unten).

Tabelle 17: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **6** und **7** mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Intensität	Zuordnung	Wellenzahl [cm ⁻¹]	Intensität	Zuordnung
1200	s	vCO	1200	s	vCO
1042	s	vCO (THF)	1043	s	vCO (THF)
683	m	v AlO	682	m	vAlO
613	m	vAlO	612	m	vAlO
397	m	vLiO	383	m, br	vLiO
332	m	vInCl ₄	323	m	vFeCl ₄

1.11.3 NMR-Spektroskopie

Von den in unpolaren Solventien schlecht löslichen Verbindungen **6** und **7** wurde nur **6** stellvertretend in CDCl₃ einem NMR-Experiment unterworfen. Das Protonenspektrum weist neben dem Singulett der Methylprotonen bei 1,21 ppm nur noch jene für die solvatisierenden THF-Moleküle auftretenden Signale bei 1,74 ppm und 3,57 ppm auf. In **6** und **7** chelatisiert das Anion beidseitig ein Lithiumkation mit ausschließlich verbrückenden Alkoxoliganden. Die im Kristall auftretende Diastereotopie geht durch die Konfigurationsinstabilität der OR-Gruppe verloren, so daß im Spektrum des ¹³C-NMR nur ein einzelnes Signal bei 33,3 ppm zu beobachten ist. Im ²⁷Al-NMR weist das Signal des verzerrt tetraedrisch koordinierten Aluminiumatoms eine Resonanz bei 57,2 ppm auf und absorbiert somit gegenüber der Ausgangsverbindung **4** um 4,6 ppm leicht tieffeldverschoben.

1.11.4 Massenspektrometrie

6 zeigt im Massenspektrum als schwerstes Fragment kein Bruchstück, sondern ein Umlagerungsprodukt der Verbindung. Bei einer Massenzahl $m/z = 489$ wird das mehrkernige Halogenalkoxo-Radikalkation $[\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_5]^+$ detektiert. Die wenigen weiteren Signale entsprechen Abbauprodukten dieses Fragments, aus dem nachfolgend unter Erhalt der sehr stabilen Al-O-Bindung das ^tBu-Radikal abgespalten wird. **7** weist trotz seines niedrigeren Schmelzpunktes weder mehr, noch vergleichbare Massenzuordnungen, sondern nur die Signale kleiner Bruchstücke wie dem des O^tBu-Radikals auf. In beiden Spektren wird weder der Molekülpeak noch jener der freien Metalle detektiert.

Tabelle 18: Fragmente im Massenspektrum von **6** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
489	7	$[\text{Al}_2\text{Cl}_2(\text{O}^t\text{Bu})_5]^+$
432	5	$[\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^+$
376	6	$[\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{O}_{(2)}(\text{O}^t\text{Bu})_3]^+$
318	6	$[\text{Al}_2\text{Cl}_2\text{O}_{(3)}(\text{O}^t\text{Bu})_2]^+$
57	28	$(\text{C}_4\text{H}_9)^+$

1.11.5 Kristallstruktur

Die zueinander isotypen Verbindungen kristallisieren im monoklinen Kristallsystem in der nicht-zentrosymmetrischen Raumgruppe C2 mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Der Aufbau besteht aus monomeren Einheiten, in welchen das verzerrt tetraedrisch koordinierte $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^-$ -Anion über die Kanten des Tetradeaders mit zwei Lithiumgegenionen verknüpft wird, woraus zwei zueinander senkrecht stehende Ebenen aus LiO_2Al -Vierringen hervorgehen. Ein auf einer zweizähligen Achse liegendes, verzerrt tetraedrisches FeCl_4^- -Anion in **7**, bzw. ein ähnlich aufgebautes InCl_4^- -Anion in **6** bilden den formalen Ladungsausgleich. Die als getrenntes Ionenpaar vorliegenden komplexen Kationen und Anionen bilden keine zusätzlichen Kontakte aus, die in Halogen-Metall, bzw. Metall-Sauerstoff-Koordination in Erscheinung treten. Die Koordinationssphäre der Alkalikationen wird durch die μ_2 -Verbrückung der Alkoxoliganden und jeweils zwei THF-Moleküle abgesättigt, so daß die Koordinationszahl vier erreicht wird und eine verzerrt tetraedrische Umgebung resultiert. Eine zweizählige Achse durchläuft Al(1) und überführt den LiO_2Al -Vierring Li(1)-O(1)-Al(1)-O(2) in sein Symmetrieäquivalent mit gleichen Bindungsparametern. In **6** und **7** haben sich die Strukturverhältnisse um das Aluminiumzentrum Al(1) gegenüber dem als Edukt eingesetzten **4** nur geringfügig geändert. Die Winkel im Vierring Li(1)-O(1)-Al(1)-O(2) sind mit 92° am Aluminiumzentrum und mit 78° am Alkalikation mit jenen in **4** nahezu identisch. Die Al-O-Bindungen weisen mit durchschnittlich 175 pm gleichfalls keine Veränderungen gegenüber **4** auf. Die Bindungsverhältnisse in den isolierten Anionen FeCl_4^- und InCl_4^- entsprechen denen, die sich für die freien Ionen MCl_4^- finden. Eine verzerrt tetraedrische Anordnung der Chlorliganden,

deren mittlere Bindungslänge 232 pm im Tetrachloroindat in **6** beträgt, stehen 233 pm und 235 pm gegenüber, die für das Anion InCl_4^- in den Verbindungen $[\text{NEt}_4][\text{InCl}_4]$ [47] bzw. $[\text{NBu}_4][\text{InCl}_4]$ [48] gefunden werden. Das Tetrachloroferrat-Anion in **7** weist gleichfalls eine verzerrte Tetraedersymmetrie und mittlere Metall-Halogen-Bindungslängen von 217 pm auf. Vergleichbare Parameter finden sich im freien Anion in $[\text{Ph}_3\text{PNPPh}_3][\text{FeCl}_4]$ [49], mit einer mittleren Fe-Cl-Bindungslänge von 218 pm.

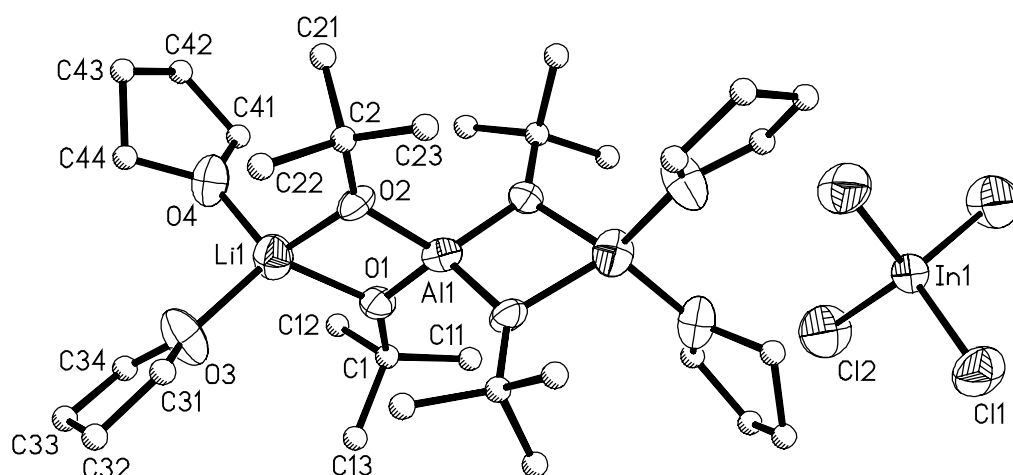


Abbildung 19: Molekülstruktur des Ionenpaares in **6**. Verbindung **7** kristallisiert isotyp.

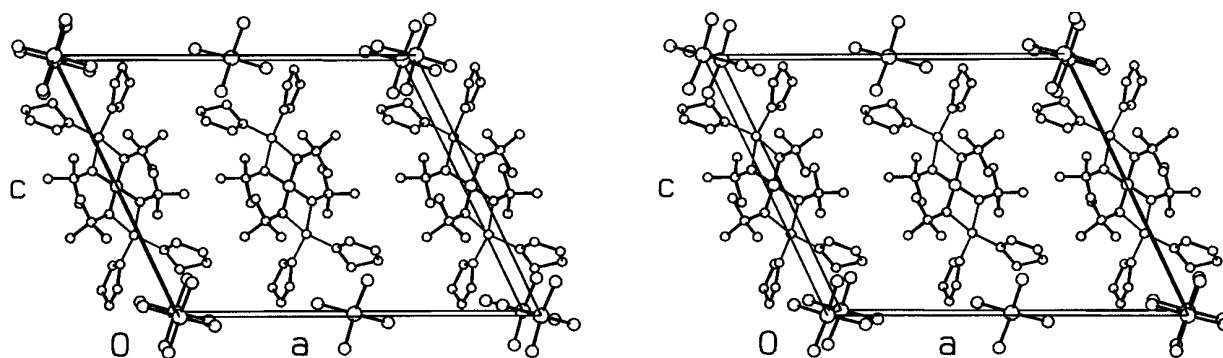


Abbildung 20: Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **6**

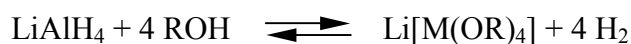
Tabelle 19: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **6**

In(1)-Cl(1)	233,9(4)	Li(1)-O(1)	197(3)
In(1)-Cl(2)	230,2(4)	Li(1)-O(2)	201(3)
Al(1)-O(1)	175,5(9)	Li(1)-O(3)	198(3)
Al(1)-O(2)	174,4(9)	Li(1)-O(4)	195(3)
O(1)-Al(1)-O(2)	91,6(3)	O(1)-Li(1)-O(4)	124(2)
O(1)-Al(1)-O(1a)	119,7(7)	O(2)-Li(1)-O(3)	123(2)
O(1)-Al(1)-O(2a)	119,4(4)	O(2)-Li(1)-O(4)	114(1)
O(2)-Al(1)-O(2a)	117,9(7)	O(3)-Li(1)-O(4)	101,9(9)
Al(1)-O(1)-Li(1)	95,6(9)	Cl(1)-In(1)-Cl(2)	106,9(2)
Al(1)-O(2)-Li(1)	94,5(9)	Cl(1)-In(1)-Cl(1a)	110,9(2)
O(1)-Li(1)-O(2)	78,2(7)	Cl(1)-In(1)-Cl(2a)	110,3(2)
O(1)-Li(1)-O(3)	117(1)	Cl(2)-In(1)-Cl(2a)	111,5(2)

1.12 Reaktionen mit LiAlH₄

1.12.1 Einleitung

Alkohole gehören zu den H-aciden Verbindungen und sind in der Lage, mit hydridischem Wasserstoff zu Metallaten zu reagieren:

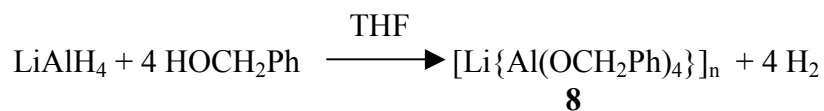


Bei der angeführten Umsetzung handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, bei der neben dem homoleptischen Alkoxometallat auch Mono-, Di- und Trihydridoalkoxometallate als Zwischenstufen auftreten [2]. Bei geeigneter Reaktionsführung und stöchiometrischem Alkoholzusatz liegt das Gleichgewicht jedoch auf Seiten des homoleptischen Alkoxometallates. Umgekehrt lassen sich bei einer nicht äquivalenten Menge an Alkohol auch Zwischenstufen isolieren, die in zahlreichen Strukturen beschrieben und vor allem durch ²⁷Al- und ¹H-NMR-Spektroskopie charakterisiert sind [50,51]. LiAlH₄ stellt in der organischen Chemie ein nützliches Reduktionsmittel dar, und seit seiner Entdeckung wird gezielt versucht, die Selektivität unter Ersatz eines oder mehrerer hydridischer Wasserstoffatome durch Alkoxo- bzw Aryloxogruppen zu erhöhen. Entsprechend wenige Strukturen homoleptischer Alkoxometallate existieren, die durch äquimolaren Umsatz von Alkohol mit LiAlH₄ gebildet worden sind, da sie mit dem Baustein [Al(OR)₄]⁻ eher von anorganisch-molekülchemischen Interesse sind. Im folgenden werden daher zwei durch LiAlH₄ und Alkohol gebildete, sterisch interessante Metallate näher beschrieben.

1.13 [Li{Al(OCH₂Ph)₄}]_n (**8**)

1.13.1 Darstellung und Eigenschaften

LiAlH₄ reagiert bei Raumtemperatur glatt und unter kräftiger Wasserstoffentwicklung mit vier Äquivalenten Benzylalkohol zum homoleptischen Aluminiumalkoxometallat **8**:



Die Synthese und das thermische Verhalten dieser Verbindung ist bereits von Ayres et al. beschrieben und das Produkt zusätzlich durch IR-Spektroskopie, Elementaranalyse und seinen Schmelzpunkt charakterisiert worden [11, 12]. Verwirrende Angaben finden sich zur Stöchiometrie des Reaktionsansatzes. Die eigenen gewonnen experimentellen Daten differieren hinsichtlich Schmelzpunkt und Elementaranalyse, das IR-Spektrum weist gute Übereinstimmung auf. **8** kristallisiert aus THF in feinen, farblosen Nadeln als eine in den gängigen Solventien schlecht lösliche Verbindung, die sich nur aus heißen, koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder DME umkristallisieren läßt. In der Kälte zeigt **8** in DMSO und Pyridin gute Löslichkeit. Der hohe Schmelzpunkt von 178 °C (Zersetzung) und das ungewöhnlich inerte Verhalten der Lithiumverbindung gegen unpolare Lösungsmittel lassen auf einen hochassozierten, salzartigen Charakter schließen, der durch eine polymere, solvensfreie Struktur bestätigt wird. Darüberhinaus wird auf die besondere Stabilität der Verbindung in hochsiedendem Diglyme, Tetralin und N-Methylanilin hingewiesen [12]. An der Luft hydrolysiert **8** noch schneller als das neutrale Alkoxid [Al(OCH₂Ph)₃]₄ **1**. Die hohe erreichbare Ausbeute und bequeme Darstellung lassen **8** als wohlfeilen Chelatliganden für Reaktionen mit Metallhalogeniden erscheinen.

1.13.2 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum von **8** deckt sich bezüglich seiner Absorptionen mit den Literaturangaben [11]. Die für νAlOC erwarteten und in **1** bei 1128 cm⁻¹ detektierten Absorptionen finden sich bei tieferen Wellenzahlen zwischen 1092 cm⁻¹ und 1028 cm⁻¹. Resonanzen der AlO-Schwingungen treten unterhalb 700 cm⁻¹ bei 510 cm⁻¹ und 461 cm⁻¹ als Banden auf. Für νLiO wird eine Absorption bei 389 cm⁻¹ beobachtet und in einem vergleichbaren Wellenzahlbereich wie in den Verbindungen **4**, **5** und **6** gefunden.

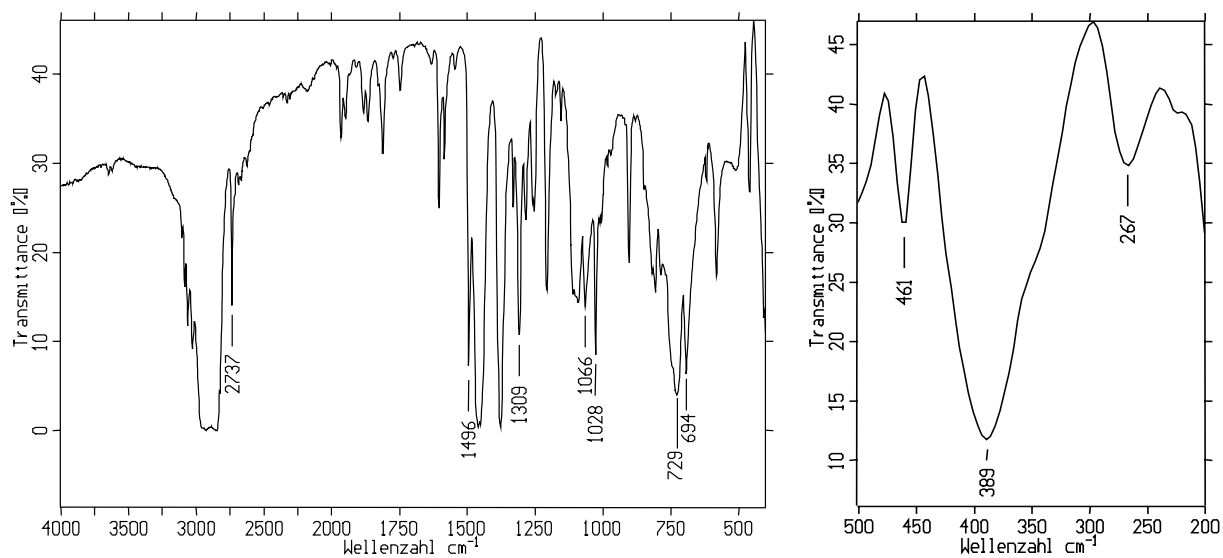


Abbildung 21: IR- und FIR-Spektrum von **8**

Tabelle 20: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **8** mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
1092	s, br	vAlOC
1066	s	vAlOC
1028	s	vAlOC
729	vs	$\delta\text{CH-Phenyl}$
694	s	$\delta\text{CH-Phenyl}$
510	m, br	vAlO
461	m	vAlO
389	s	vLiO

1.13.3 NMR-Spektroskopie

Eine frische Probe $[\text{Li}\{\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_4\}]_n$ zeigt in einem in DMSO oder Pyridin aufgenommenen Protonenspektrum neben den Signalen des aromatischen Bereiches nur ein einziges Singulett bei 4,99 ppm, welches durch die äquivalenten Methylenprotonen sämtlicher verbrückender Alkoxogruppen hervorgerufen wird. In gealterten Proben wird dieses Signal in zwei Singuletts gleicher Intensität bei 4,71 und 4,99 ppm aufgespalten, die darauf schließen lassen, daß sich das Polymer in stark basischen, koordinierenden Lösungsmitteln in Ionenpaare $[(\text{L})_n\text{Li}\{\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_4\}]$ teilt, wodurch terminale von verbrückenden Liganden zu unterscheiden sind. Dieser Eindruck wird durch das in Pyridin aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum gestützt, das für frisch dargestelltes **8** ein einziges Signal benzyli-scher Kohlenstoffe bei 64,6 ppm zeigt, für älteren Probe aber zwei Signale der Intensität 2:1 bei 65,1 und 66,5 ppm aufweist. Ein vergleichbares Ergebnis wird erzielt, wenn die Substanz in DMSO aufgenommen wird. Im ^{27}Al -NMR-Spektrum findet sich für **8** ein einziges scharfes Signal bei 69,2 ppm, welches im Erwartungsbereich tetrakoordinierter Alkoxoverbindungen liegt [22].

1.13.4 Massenspektrometrie

Als schwerstes detektiertes Fragment der Verbindung tritt das Bruchstück $[\text{Li}_4\{\text{Al}_3(\text{OCH}_2\text{Ph})_8\}]^+$ bei $m/z = 965$ auf. Das Massenspektrum läßt einen schrittweisen Abbau der polymeren Kette mit heterobimetallischen Fragmenten erkennen, in denen die Stabilität der Aluminiumalkoxo- bzw. $\text{LiOAl}(\text{OR})$ -Gruppen als Bausteine des Stranges zum Ausdruck kommt.

Tabelle 21: Fragmente im Massenspektrum von **8** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
965	1	$[\text{Li}_4\text{Al}_3(\text{OCH}_2\text{Ph})_8]^+$
817	2	$[\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_7]^+$
703	2	$[\text{LiAl}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_6]^+$
619	9	$[\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_5]^+$
469	5	$[\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_4]^+$
265	5	$[\text{LiOAl}(\text{OCH}_2\text{Ph})+\text{H}]^+$
181	13	$[\text{Li}_2\text{O}_2\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})+\text{H}]^+$
108	45	$(\text{HOCH}_2\text{Ph})^+$
91	100	$(\text{C}_7\text{H}_7)^+$

1.13.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)

8 kristallisiert monoklin in der Raumgruppe I2 mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Metallat bildet eine polymere, solvensfreie Kette, die sich entlang der kristallographischen b-Achse ausrichtet. Die jeweils verzerrt tetraedrisch koordinierten $[\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_4]^-$ -Anionen und Lithiumgegenionen bilden eine Folge kantenverknüpfter Tetraeder, die sich auf einer C_2 -Achse befinden. Lithium- und Aluminiumionen spannen durch je zwei μ_2 -verbrückende Benzyloxo-Liganden Ebenen auf, die entlang der C_2 -Achse abwechselnd senkrecht aufeinander stehen. Die Alkoxoliganden nehmen entlang der polymeren Kette und durch die sterisch günstige sp^3 -Hybridisierung am Methylenkohlenstoff eine Position geringstmöglicher sterischer Abstoßung in Form einer Windrad-ähnlichen Stellung ein, welche bereits früher an Benzylgallium- und Benzylindium-Verbindungen beobachtet wurde [52, 53]. Die μ_2 -verbrückenden Aluminium-Sauerstoff-Bindungen liegen mit durchschnittlich 173 pm im Erwartungsbereich tetraedrisch koordinierter, anionischer Al-O-Verknüpfungen. Die Abstände der Lithiumionen zu den Sauerstoffzentren betragen 198 pm und befinden sich im Bereich bekannter Bindungslängen für sauerstoffkoordinierte Lithiumkationen der KZ 4. Die Innenwinkel der rechteckig aufgespannten Ebenen betragen an den Sauerstoff- und Aluminiumzentren 94° und an den Lithiumionen 79° , so daß ein zum Alkalimetall etwas stärker verzerrtes Quadrat resultiert. Innerhalb des polymeren Stranges mißt der Abstand zwischen Aluminium und Lithium 273 pm. Ein sehr ähnliches Strukturmotiv findet sich in der am besten mit **8** zu vergleichenden, ebenfalls als polymeren Strang vorliegenden Verbindung $[\text{EtAl}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3(\text{Li})(\text{H}_5\text{C}_6\text{O})_3\text{Al}^n\text{Bu}][\text{Li}(\text{DME})_3]$ [54], die für Aluminium-Sauerstoffbindungen Längen zwischen 171 und 178 pm und Abstände zwischen Lithium und Sauerstoff im Bereich 194 bis 197 pm aufweist. Gleichfalls wird ein ähnlicher Abstand zwischen Lithium und Aluminium beobachtet, der mit 276 pm angegeben wird. Strukturell verwandte Verbindungen finden sich auch in $[(^i\text{PrOH})_2\text{K}(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_2\text{Al}(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_2]_n$ [28], $[(\text{THF})_2\text{Mg}\{(\mu\text{-OPh})_2\text{Al}(\text{OPh})_2\}_2]$ [55], sowie $[\text{Mg}_2\text{Al}_3(\text{O}^i\text{Pr})_{13}]$ [56] und $[(^i\text{PrOH})_2\text{Mg}\{(\mu\text{-O}^i\text{Pr})_2\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_2\}_2]$ [57], in welchen ebenfalls Al-O-Bindungslängen zwischen 168 und 175 pm vorliegen. Die in diesen Verbindungen gebildeten Ebenen weisen infolge unterschiedlicher Gegenionen naturgemäß stärkere Verzerrungen auf, die sich in den Winkeln um die Metallzentren bemerkbar machen. Für die angeführte Kaliumverbindung wird der Winkel zwischen Alkalikation und verbrückenden Alkoxoliganden mit 55° angegeben und liegt damit rund 24° unter dem in **8**. In diesem Verhalten drückt sich der kleinere Ionenradius und die kürzere Bindungslänge des Lithiumkations zu Sauerstoff aus, die zu einer gestauchteren Anordnung um das Metall führen.

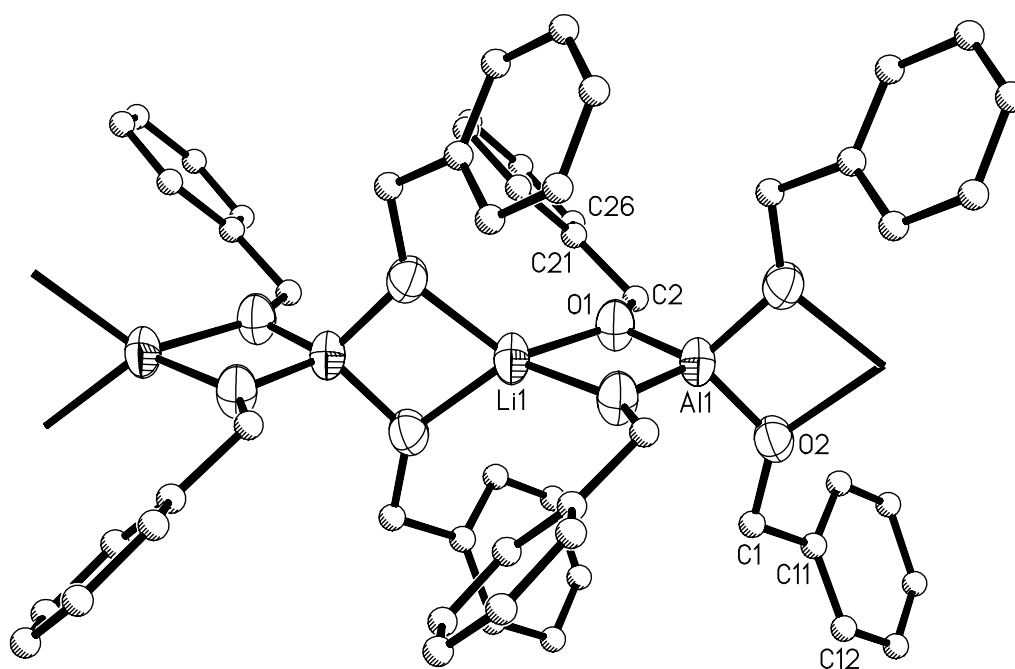


Abbildung 22: Ausschnitt aus der C_2 -symmetrischen Polymerkette von **8**

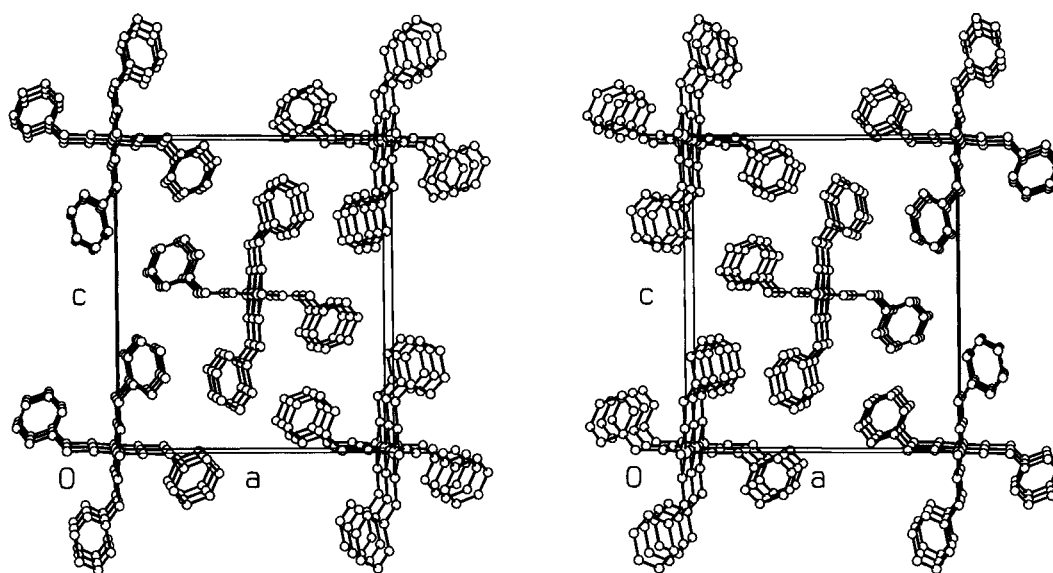


Abbildung 23: Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **8** mit Blickrichtung entlang $[010]$.

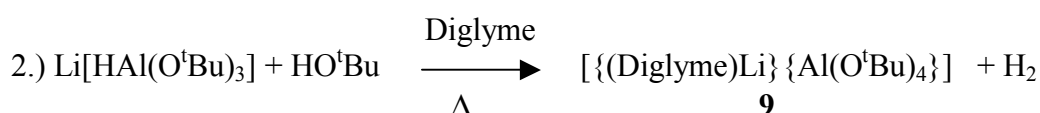
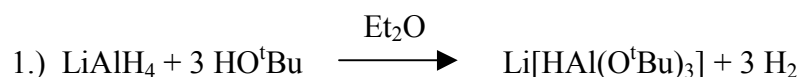
Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **8**

Al(1)-O(1)	172,6(4)	Li(1)-O(1)	198(1)
Al(1)-O(2)	198(1)	Li(1b)-O(2)	172,9(3)
O(1)-Li(1)-O(2a)	126,6(1)	O(1)-Al(1)-O(1d)	93,0(2)
O(1)-Li(1)-O(2c)	127,0(1)	O(1)-Al(1)-O(2d)	118,4(1)
O(1)-Li(1)-O(1d)	78,4(6)	O(2)-Al(1)-O(2d)	93,3(2)
O(2a)-Li(1)-O(2)	78,9(6)	Al(1)-O(1)-Li(1)	94,3(3)
O(1)-Al(1)-O(2)	117,9(1)	Al(1)-O(2)-Li(1b)	93,9(3)

1.14 [{(Diglyme)Li}{Al(O^tBu)₄}] (**9**)

1.14.1 Darstellung und Eigenschaften

Im Gegensatz zu Benzylalkohol und niederen unverzweigt aliphatischen Alkoholen setzt sich tert.-Butanol nur unter Rückflußbedingungen in siedendem Diglyme zum homoleptischen Metallat um, nachdem der Alkohol bei Raumtemperatur lediglich bis zum Hydridoalkoxometallat reagiert [58]:



Der erste Schritt erfolgt rasch und unter kräftiger Wasserstoffentwicklung, und das Produkt fällt als weißes, in Diethylether unlöslicher Feststoff aus. Im Folgeschritt wird das isolierte Hydridoalkoxometallat in Diglyme und Alkohol mehrtägig unter Rückfluß erhitzt, wobei keine sichtbare Gasentwicklung zu registrieren ist. **9** fällt entgegen Literaturangaben aus Diglymelösungen nicht als amorphes Pulver, sondern in Form tafelförmiger, farbloser Kristalle aus und die Verbindung löst sich in vielen koordinierenden und nichtkoordinierenden Solventien. Beste Löslichkeit weist **9** in Pyridin und Diglyme auf, in Diethylether ist die Substanz praktisch unlöslich. Die hohe thermische Stabilität der Verbindung findet sich bestätigt, doch läßt sich eine Probe nicht unzersetzt sublimieren. Die Darstellung von **9** durch die Reaktion von LiAlH₄ mit ^tBuOH ist mit geringfügig höherem

Aufwand verbunden als bei **8**, liefert aber ebenso fast quantitative Ausbeute an homoleptischem Aluminiumalkoxometallat. Das Produkt kristallisiert zudem ohne jeden Alkohol und eignet sich dank seiner Löslichkeit vorteilhaft für weitere Umsetzungen, in welcher das Strukturelement $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^-$ als möglicher zweizähniger Chelatligand zum Einsatz kommt.

1.14.2 IR-Spektroskopie

Zum Vergleich der IR-Daten sind mehrere Verbindungen beschrieben, die das $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^-$ -Motiv enthalten. Die CO-Valenzschwingung der tert.-Butoxy-Gruppe findet sich erwartungsgemäß als intensive Bande bei 1212 cm^{-1} . Im Bereich zwischen 1117 cm^{-1} und 984 cm^{-1} treten die Absorptionen der AlOC-Schwingungen auf, und die Wellenzahlen 1117 cm^{-1} , 1090 cm^{-1} , sowie 1068 cm^{-1} und 1031 cm^{-1} decken sich mit denen, die in $[(\text{THF})\text{Li}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$ [59] an entsprechender Stelle gefunden werden. Die Absorptionen der Al-O-Schwingung werden bei Wellenzahlen $< 700\text{ cm}^{-1}$ erwartet und finden sich für **9** bei 653 cm^{-1} , 629 cm^{-1} und 604 cm^{-1} . Der Peak bei 653 cm^{-1} steht in Einklang mit den für νAlO gefunden Werten der Verbindungen $[(\text{THF})\text{Li}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$ (665 cm^{-1}) und $\text{M}[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ (660 cm^{-1}), $\text{M} = \text{Cu}$ (650 cm^{-1})) [34]. Die Li-O-Schwingung absorbiert in **9** bei 381 cm^{-1} und findet sich im Vergleich zum polymeren $[\text{Li}\{\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_4\}]_n$ um 8 cm^{-1} zu tieferen Wellenzahlen hin verschoben.

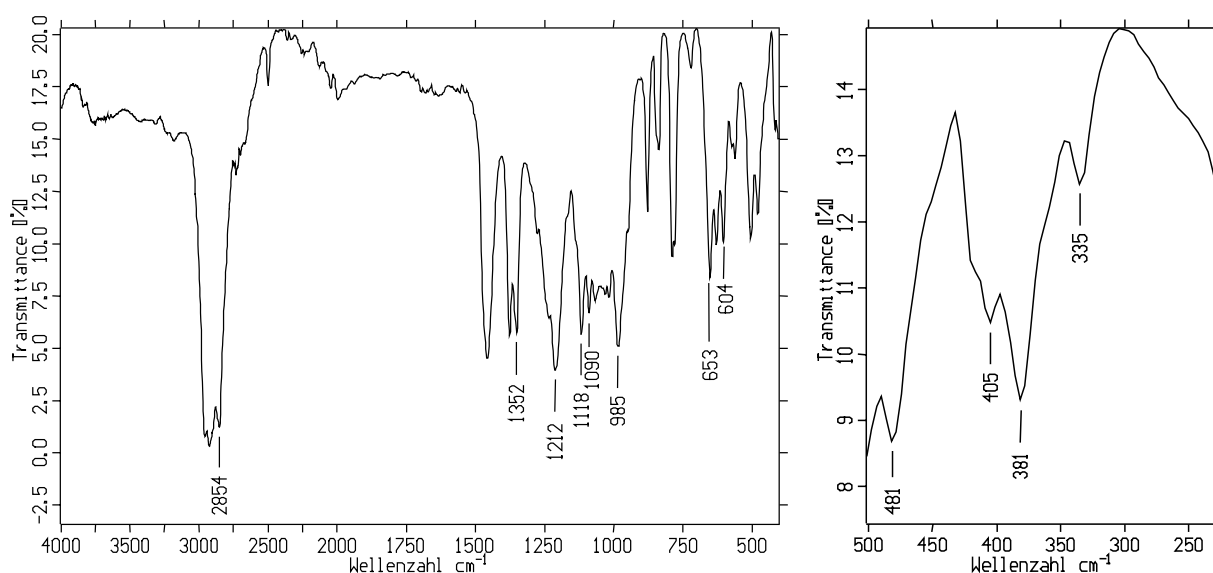


Abbildung 24: IR- und FIR-Spektrum von **9**

Tabelle 23: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **9** mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
1212	s, br	vCO
1118	s	vAlOC
1090	s	vAlOC
985	s	vAlOC
653	s	vAlO
629	s	vAlO
604	s	vAlO
381	m	vLiO

1.14.3 NMR-Spektroskopie

Das in Pyridin aufgenommene Protonenresonanzspektrum zeigt sowohl für die Methylprotonen der terminalen als auch der verbrückenden tert.-Butoxyliganden zusammen nur ein Singulett bei 1,45 ppm. Die Methylprotonen des Diglyme-Moleküls erzeugen als Signal ebenfalls ein Singulett, das im Spektrum bei 3,24 ppm zu finden ist. Die Methylenprotonen des Ethers bilden ein AA'BB'-Spektrum und absorbieren bei 3,51 ppm (Signalschwerpunkt). Die chemischen Verschiebungen der ^1H - und ^{13}C -Signale der tert.-Butoxygruppe stimmen mit denen in $[(\text{THF})\text{Li}(\mu\text{-O}^t\text{Bu})\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})\text{C}(\text{SiMe}_3)_3]$ überein [59]. Im ^{13}C -NMR-Spektrum finden sich die Methylkohlenstoff-Signale der tert.-Butoxygruppe bei 34,1 ppm und die des tertiären Kohlenstoffatoms bei 67,8 ppm. Im Gegensatz zum dimeren Alkoxid $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$ [19] läßt sich in **9** im ^{13}C -Spektrum nicht zwischen verbrückenden und terminalen Alkoxogruppen unterscheiden. Das koordinierende Diglyme-Molekül bildet für die Methylgruppen ein Signal bei 58,5 ppm und für die Methylengruppen Signale bei 70,4 ppm und 72,2 ppm. Das ^{27}Al -NMR-Spektrum weist einen scharfen Signalpeak bei 51,6 ppm auf und ist charakteristisch für tetraedrische Sauerstoff-Koordination um Aluminium. Der Meßwert entspricht dem für das in benzolischer Lösung auf gleichem Wege wie **9** dargestellte Ionenpaar $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}][\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]$ [27].

1.14.4 Massenspektrometrie

Von der schwerflüchtigen Verbindung wird der Molekülpeak bei $m/z = 460,55$ nicht detektiert. Das schwerste Fragment besteht aus dem Bruchstück $[\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_3]$, sowie Teilen des Ethers und wird bei $m/z = 311$ als $[(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4)\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_3]^+$ im Spektrum gemessen. Ohne dieses Lösungsmittelfragment findet sich $[\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_3]^+$ als das intensivste Signal bei $m/z = 253$, und nach Verlust eines weiteren tert.-Butoxyliganden wird das Signal des Fragmentes $[\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_2]^+$ bei $m/z = 180$ angezeigt.

Tabelle 24: Fragmente im Massenspektrum von **9** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	rel. Int [%]	Fragment
311	19	$[(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4)\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_3]^+$
253	100	$[\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_3]^+$
180	5	$[\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_2]^+$

1.14.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)

9 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$, mit 4 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die Verbindung baut sich aus dem homoleptischen Alkoxometallat $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^-$ und einem Lithium-Gegenion auf. Das Aluminiumion wird durch vier tert.-Butoxy-Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert und ist über eine Kante des Tetraeders mit dem Gegenion verknüpft. Die Koordinationssphäre des Lithiumions wird durch ein Diglymemolekül ergänzt, dessen drei Sauerstoffzentren die Kontakte zum Alkalimetall ausbilden, so daß zusammen mit den μ_2 -verbrückenden Alkoxoliganden eine Pentakoordination erreicht wird. Das Aluminiumatom, das Lithiumkation sowie die μ_2 -verbrückenden Sauerstoffzentren spannen die planare Ebene $\text{Al}(1)\text{-O}(2)\text{-Li}(1)\text{-O}(2)$ auf, zu der sich eine durch das Lösungsmittelmolekül gedachte, idealisiert geglättete Ebene senkrecht ausrichtet. Eine Spiegelebene durchläuft die Verbindung durch den zentralen Vierring und den beiden tertiären Kohlenstoffzentren $\text{C}(1)$ und $\text{C}(2)$. Die Bindungslängen der terminalen und verbrückenden tert.-Butoxy-Gruppen zu $\text{Al}(1)$, sowie zu $\text{Li}(1)$ liegen allesamt im Bereich verwandter Verbindungen. Die terminalen Al-O-Kontakte sind in **9** mit 166,5(3) pm um 2,5 pm kürzer als im neutralen Dimer $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_3]_2$, [19] aber fast identisch mit denen in $[(\text{O}^t\text{Bu})_4\text{AlSnCl}]$ [60], in welchem trotz verschiedenen Heterometalles eine durchschnittliche Länge von 167,5 pm gefunden wird. Im strukturell sehr ähnlichen, aber mit einem Alkylrest statt eines vierten homoleptischen Alkoxoliganden versehenen $[(\text{THF})\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{SiMe}_3]$ [59] findet sich eine terminale Al-O-Bindungslänge von 170 pm. Die verbrückenden Al-O-Bindungen sind in **9** im Mittel 176 pm lang und aufgrund des

1.15 Salzeliminierungsversuche mit Metallaten und Metallhalogeniden

1.15.1 Einleitung

Transmetallierungsreaktionen, in welchen sich heterobimetallische Aluminiumalkoxometallate mit Übergangsmetallhalogeniden zu neuen mehrkernigen Metallkomplexen umsetzen, finden sich bereits in *Meerweins* Arbeiten in der Darstellung des Kupfer-Aluminium-Ethylats $[\text{Cu}\{\text{Al}(\text{OEt})_4\}]$ verwirklicht [8]. Die Salzeliminierungsreaktion zwischen Metallhalogenid und Aluminium-Alkoxometallat stellt eine oft angewandte Alternative zum Aufbau mehrkerniger Alkoxokomplexe dar, und die bei dieser Reaktion entstehenden Komplexe bilden nach je Ladung und bevorzugter Koordinationsgeometrie des Zentralmetalles erwartungsgemäß tetraedrische oder oktaedrische Aggregate, die mit den terminalen Alkoxoliganden auch die Möglichkeit zu oligomerer und polymerer Verkettung bzw. Vernetzung ergeben [7f, 7h, 7j]:

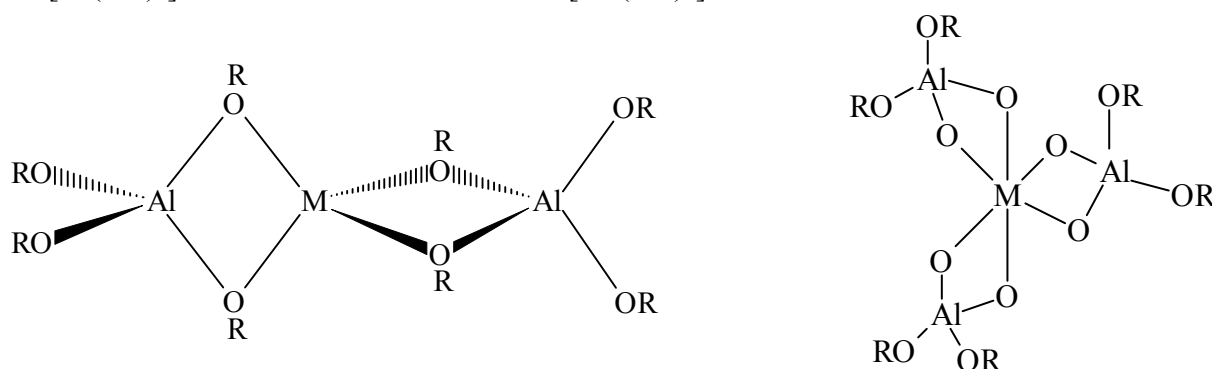
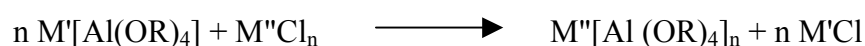


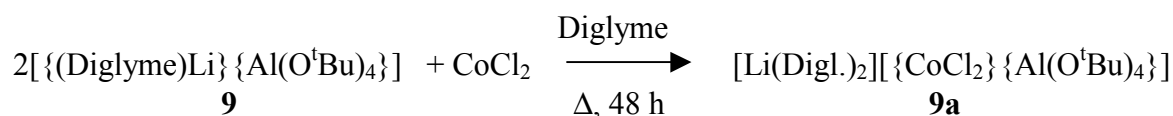
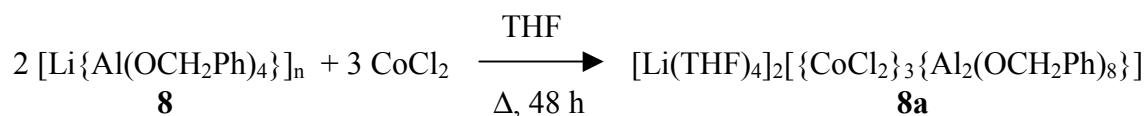
Abbildung 26: Beispiele für Verknüpfungen eines Aluminiumalkoxides mit Heterometallen

Mit den Alkoxometallaten $[\text{Li}\{\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_4\}]_n$ **8** und $[\{(\text{Diglyme})\text{Li}\}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}]$ **9** stehen zwei Edukte zur Verfügung, deren sterischer Anspruch des Alkoxoliganden kontrollierbaren Einfluß auf die koordinierten Eigenschaften haben soll. Reaktionen des $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^-$ -Anions mit d-Block-Metallhalogeniden sind mehrfach beschrieben [34, 62], und die elektronischen und magnetischen Messungen sprechen für den Chelateffekt des Anions an den Metallzentren, doch existieren bislang keine Kristallstrukturen, welche die sorgfältig erarbeiteten Erkenntnisse ergänzen oder gar bestätigen. Das in Verbindung **8** vorliegende Strukturelement $[\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_4]^-$ hat als Motiv für heterobimetallische Komplexe bislang keine Bearbeitung erfahren und bietet sich daher besonders für weitere Untersuchungen an. **8** und **9** gehen in den geplanten Umsetzungen mit Metallhalogeniden von Selen- und Tellur(IV), Zinn- und Blei(II), sowie Eisen(III), Kupfer(I) und Ti(IV) bislang nicht die erhofften Metathesereaktionen ein und erweisen sich als auffallend wenig reaktiv.

1.16 [Li(THF)₄]₂{CoCl₂}₃{Al₂(OCH₂Ph)₈} (**8a**) und [Li(Digl.)₂][{CoCl₂}{Al(O^tBu)₄}] (**9a**)

1.16.1 Darstellung

In siedenden, koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder Diglyme reagieren die Metallate **8** und **9** mit CoCl₂ nicht in einer Salzeliminierungsreaktion zum heterobimetallischen Alkoxometallat, sondern bilden Addukte unter Erhalt des Alkalikations:



Die Addukte aus dem Metallat und Metallhalogenid sind in ihrer Struktur und Eigenschaft noch nicht erschöpfend charakterisiert. Es handelt es sich um blaue, hydrolyseempfindliche Feststoffe, welche sich nur in koordinierenden Solventien lösen lassen. **8a** und **9a** bilden solvens-getrennte Ionenpaare und unterscheiden sich damit von den eingesetzten Edukten **8** und **9**.

1.16.2 Strukturvorschlag für **8a** (B. Neumüller)

8a liegt als mehrkerniges Ionenaggregat vor, dessen doppelt negative Ladung der zwei μ_2 -verbrückten [Al(OCH₂Ph)₄]⁻-Anionen durch die solvens-getrennten Lithiumkationen ausgeglichen wird. 3 formal neutrale Cobalt(II)chlorid-Moleküle werden chelatartig durch die terminalen Benzyloxogruppen an das Anion koordiniert. Dadurch bilden sich zwei äußere CoO₂Al-Vierringe und eine zentrale CoO₂Al₂O₂-Einheit, bei welcher das CoO₂-Fragment henkelartig auf dem mittleren AlO₂Al-Vierring aufsitzt. Beide Aluminiumatome weisen durch diese interessante Verknüpfung die KZ 5 auf. Eine eingehendere Diskussion der Bindungsparameter ist aufgrund des ungenügenden Datensatzes der Strukturlösung nicht möglich.

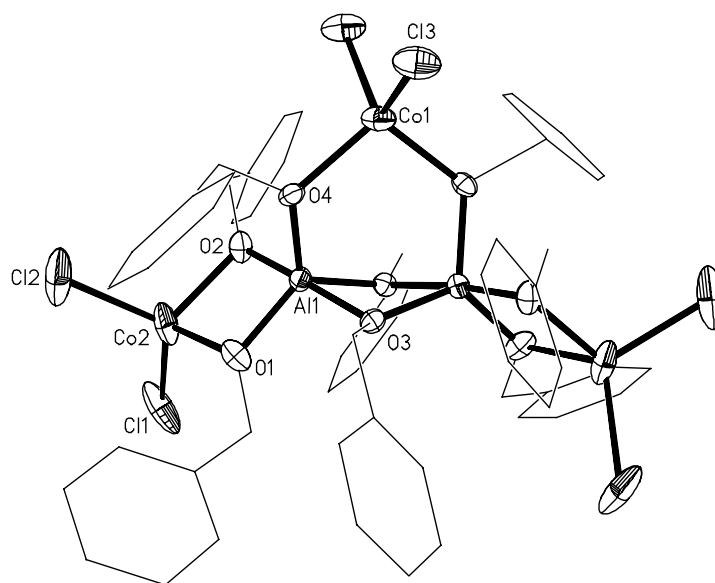


Abbildung 27: Strukturvorschlag für das Addukt **8a**

1.16.3 Kristallstruktur von **9a** (B. Neumüller)

9a kristallisiert triklin in der Raumgruppe PT mit 2 Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im CoCl_2 -Addukt findet sich die chelatisierende Eigenschaft des $[\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4]^-$ -Anions gleichfalls bestätigt, welches als sperriger Ligand über μ_2 -Verbrückung an ein neutrales Cobalt(II)chlorid-Molekül addiert. Die Anordnung ähnelt in ihrem Motiv der Verbindung $[\text{ClSn}(\mu_2\text{-O}^t\text{Bu})_2\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2]$ [60], welche jedoch aus einer echten Salzeliminierung hervorgegangen ist. Das Lithiumkation wird von zwei orthogonal zueinander ausgerichteten Diglyme-Molekülen vom Anion getrennt und erreicht durch diese ungewöhnliche Solvation die KZ 6 [63]. Das gebildete Polyeder entspricht einem verzerrten Oktaeder, was sich in den stark variierenden Bindungswinkeln von $76 - 110^\circ$ und $150 - 169^\circ$ widerspiegelt. Die Abstände des Alkalikations zu den koordinierenden Sauerstoffatomen reichen von 207 – 222 pm und sind damit im Mittel um 5 pm kürzer als in Verbindung **9**, in welcher ein durchschnittlicher Li-O-Abstand von 217 pm gefunden wird. Das Anion in **9** erfährt durch den Austausch des Lithiumions gegen ein Cobaltatom keine drastischen Änderungen in den Bindungsparametern. In **9a** wird gegenüber dem Edukt eine allgemeine Verlängerung aller Aluminium-Sauerstoff-Bindungen um 3 pm, sowie eine Stauchung des Bindungswinkel um 3° am Aluminiumzentrum im AlO_2Co -Vierring beobachtet. Das Cobaltatom nimmt zu den Sauerstoffatomen des Alkoxoliganden Abstände von 200,4(2) und 201,0(2) pm ein und ist von jenen damit um 7 pm weiter entfernt als das Alkalimetallkation in **9**. Die Metall-Halogen-Bindungslängen Co-Cl betragen gemittelt 224 pm und liegen im Erwartungsbereich. Das Übergangsmetall wird aufgrund der unterschiedlichen Liganden verzerrt tetraedrisch koordiniert, was sich in den unterschiedlichen Bindungswinkel von $76 - 118^\circ$ äußert. Eine vollständige Charakterisierung der Verbindungen **8a** und **9a**, sowie gezielte Untersuchungen zu ihren Eigenschaften als Liganden werden zur Zeit durchgeführt und sind als Veröffentlichung geplant.

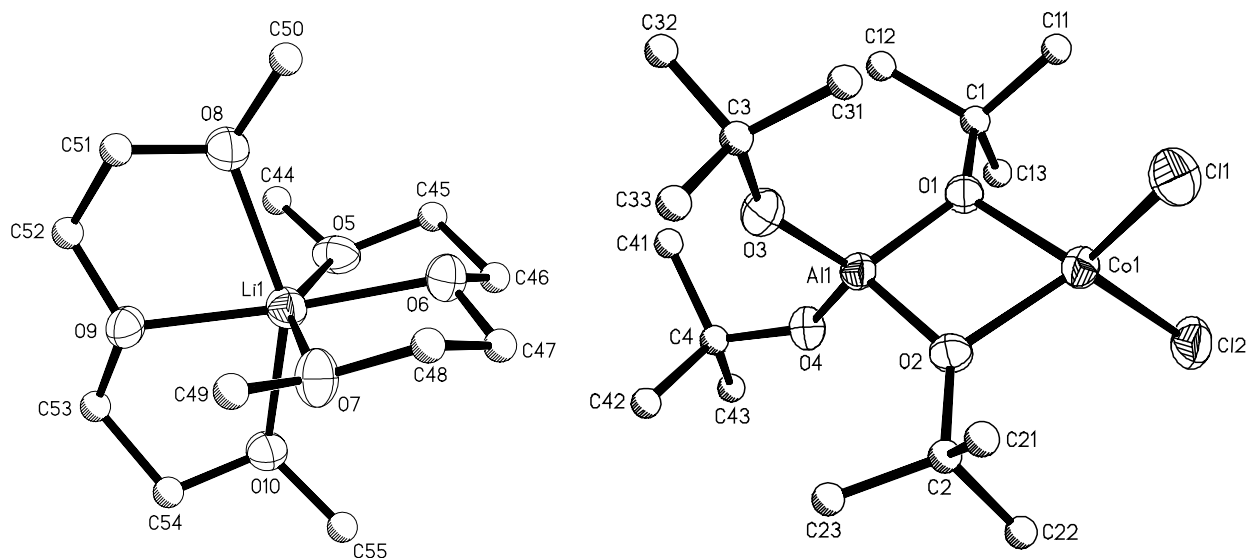


Abbildung 28: Ionenpaar in **9a**

Tabelle 26: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **9a**

Al(1)-O(1)	179,1(2)	Al(1)-O(2)	179,1(2)
Al(1)-O(3)	169,7(2)	Al(1)-O(4)	170,8(2)
Co(1)-O(1)	200,4(2)	Co(1)-O(2)	201,0(2)
Co(1)-Cl(1)	223,96(8)	Co(1)-Cl(2)	224,02(9)
Li(1)-O(5)	222,1(5)	Li(1)-O(6)	207,0(5)
Li(1)-O(7)	214,3(5)	Li(1)-O(8)	217,1(4)
Li(1)-O(9)	206,5(5)	Li(1)-O(10)	211,9(4)
Al(1)-O(1)-Co(1)	98,93(7)	Co(1)-O(1)-C(1)	126,3(1)
Al(1)-O(2)-Co(1)	98,71(7)	Co(1)-O(2)-C(2)	126,9(1)
O(1)-Al(1)-O(2)	86,71(7)	O(5)-Li(1)-O(6)	76,1(2)
O(1)-Al(1)-O(3)	116,37(9)	O(5)-Li(1)-O(7)	152,2(2)
O(1)-Al(1)-O(4)	112,21(9)	O(5)-Li(1)-O(8)	90,0(2)
O(2)-Al(1)-O(3)	114,88(9)	O(5)-Li(1)-O(9)	112,5(2)
O(2)-Al(1)-O(4)	113,78(8)	O(5)-Li(1)-O(10)	87,1(2)
O(3)-Al(1)-O(4)	111,00(9)	O(6)-Li(1)-O(7)	77,5(2)
O(1)-Co(1)-O(2)	75,56(6)	O(6)-Li(1)-O(8)	97,7(2)
O(1)-Co(1)-Cl(1)	117,13(5)	O(6)-Li(1)-O(9)	169,2(2)
O(1)-Co(1)-Cl(2)	117,78(5)	O(6)-Li(1)-O(10)	110,1(2)
O(2)-Co(1)-Cl(1)	117,92(5)	O(7)-Li(1)-O(8)	101,9(2)
O(2)-Co(1)-Cl(2)	116,59(5)	O(7)-Li(1)-O(9)	94,8(2)
Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	108,91(3)	O(7)-Li(1)-O(10)	94,0(2)
Al(1)-O(1)-C(1)	133,8(1)	O(8)-Li(1)-O(9)	76,2(1)
Al(1)-O(2)-C(2)	134,4(1)	O(8)-Li(1)-O(10)	150,4(2)
Al(1)-O(3)-C(3)	145,7(2)	O(9)-Li(1)-O(10)	77,8(2)
Al(1)-O(4)-C(4)	136,7(2)	O(6)-Li(1)-O(10)	110,1(2)

1.17 Darstellung chiraler Alkoxometallate von Gallium und Indium

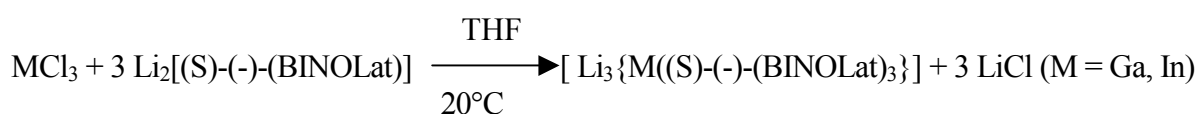
1.17.1 Einleitung

Hetero-Bimetallverbindungen mit chiralen Liganden haben sich seit einiger Zeit als wertvolle Katalysatoren für organische Reaktionen herausgestellt [64, 65]. Das Zusammenwirken eines Erdmetalles als Lewis-saure Komponente mit basischen Anteilen aus der Metall-Sauerstoffbrücke sowie einem chiralen Liganden lassen Hetero-Bimetall-Alkoxometallate eine bedeutende Rolle bei organischen Katalysen zukommen. Sie sind ähnlich Enzymen in der Lage, Substrate nicht nur in räumlicher Nähe zu positionieren, sondern auch ihre Reaktivität durch eine geeignete Ausrichtung der reagierenden funktionellen Gruppen in der asymmetrischen Umgebung zu erhöhen. Der chirale Bisaryloxo-Ligand BINOL (BINOL = 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl) zeigt sowohl in seiner Konfiguration (S)-(-) als auch (R)-(+)-Konfiguration in heterobimetallischer Kombination sehr effektive Unterstützung für asymmetrische Reaktionen [66]. $[\{Li(THF)_2\}_3\{Al(BINOLat)_3\}]$ dient in einer Horner-Wadsworth-Emmons-Reaktion [67] und $[Na\{Ga(BINOLat)_2\}]$ zusammen mit 4-Methoxyphenol in Ringöffnungen als Katalysator [68a-c]. Mit dem Lanthanoid-Komplex $[\{Li(THF)_2\}_3\{Ln(BINOLat)_3\}]$ und MeLi wird eine enantioselektive Addition an Aldehyde beobachtet [69]. Für einige der Komplexe sind die Strukturen röntgenographisch erfaßt und mehrere Verknüpfungen eines Erdmetalles mit Alkali- und Erdalkalimetallen und dem chiralen Templat werden als in situ-Reagentien beschrieben [65, 68c]. In den komplexen Verbindungen mit einem Erdmetall wird im allgemeinen von einer katalytischen Wirkung unter der Voraussetzung der KZ 4 des Zentralmetalles ausgegangen, damit ein Substrat eine noch freie Koordinationsstelle des Metalles besetzen kann. Eine katalytische Wirkung des Komplexes kann jedoch auch dann noch bei KZ 6 erwartet werden, wenn sich die Bindung zu einem BINOLat-Liganden vergleichsweise leicht wieder lösen läßt. Die Strukturen eines gemischt-metallischen BINOLat-Komplexes mit einem schweren Erdmetall- und einem Alkalikation sind noch nicht röntgenographisch gesichert und basieren bislang auf ^{13}C -NMR-Messungen, die tetraedrisch umgebene Metallzentren beschreiben [65]. Eine Untersuchung, welche diese Koordination kristallographisch bestätigt oder zu neuen Erkenntnissen führt, erscheint daher vorteilhaft.

1.18 $\{[(\text{THF})\text{Li}]_2\{(\text{THF})_2\text{Li}\}\{\text{Ga}((\text{S})\text{-BINOLat})_3\}\}_2 \cdot 2\text{Toluol}$ (**10**) und $\{[(\text{THF})\text{Li}]_2\{(\text{THF})_2\text{Li}\}\{\text{In}((\text{S})\text{-BINOLat})_3\}\}_2 \cdot \{[(\text{THF})\text{Li}]\{(\text{THF})_2\text{Li}\}_2\{\text{In}((\text{S})\text{-BINOLat})_3\}\} \cdot 8\text{Toluol}$ (**11**)

1.18.1 Darstellung und Eigenschaften

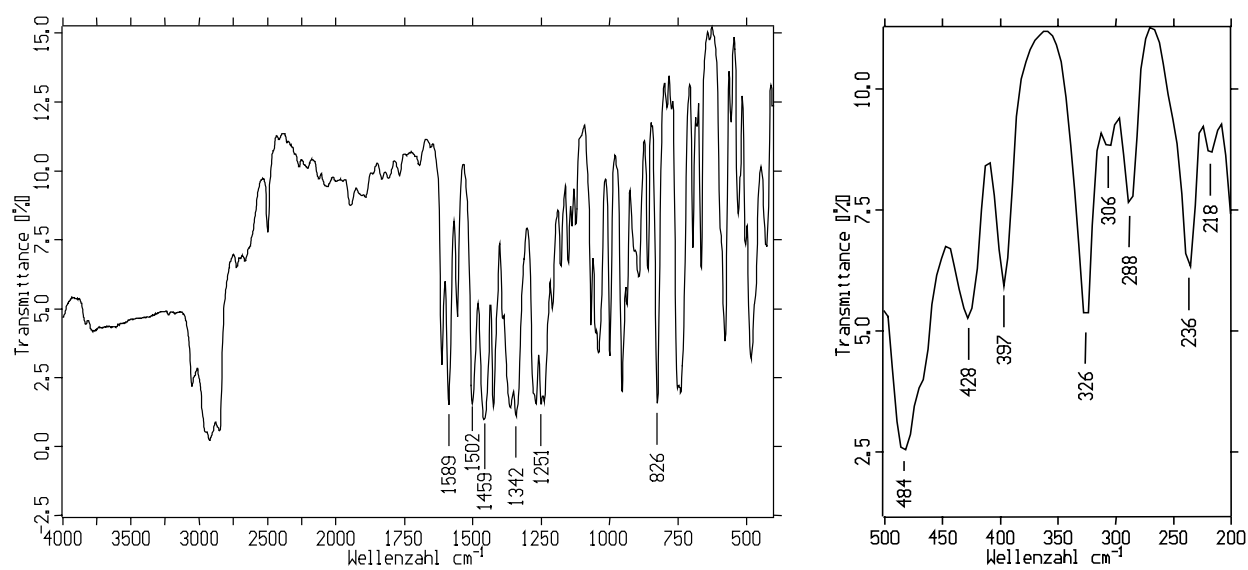
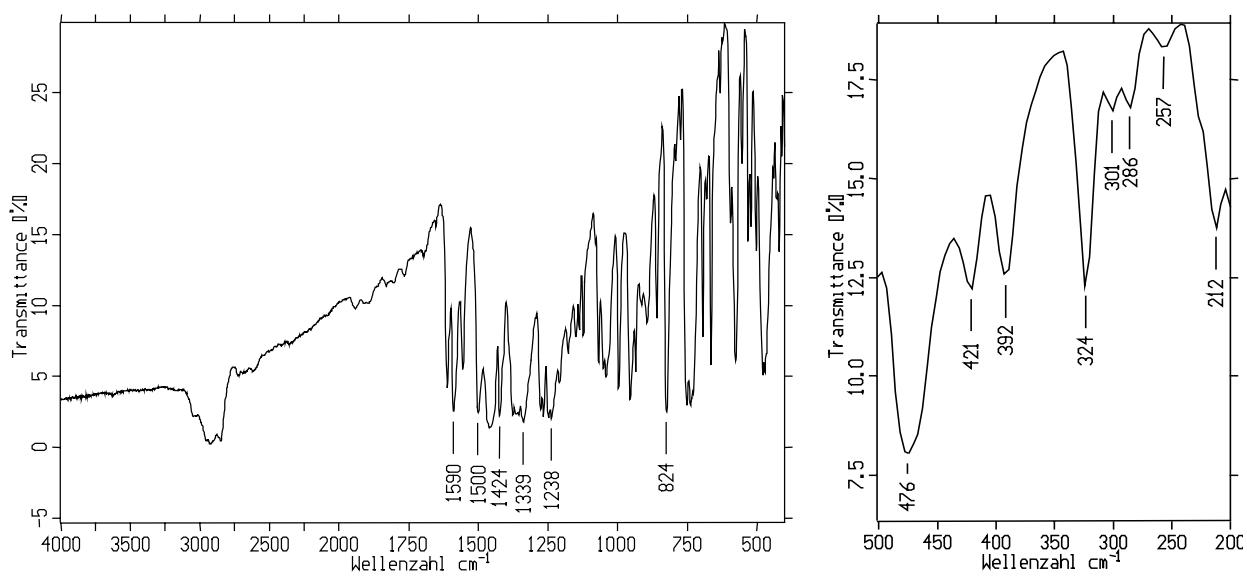
Die Element(III)halogenide von Gallium und Indium reagieren mit 2 - 3 Äquivalenten des Dilithiumsalzes von (S)-(-)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl bei Raumtemperatur in THF-Lösung zu den um das Zentralmetall verzerrt oktaedrisch koordinierten heterobimetallischen Komplexen **10** und **11**. In beiden Fällen resultieren aus der Reaktion Verbindungen mit hexakoordiniertem Zentralmetall, so daß die Reaktion wie folgt formuliert werden kann:



Dem tetraedrischen Komplex $[\{(\text{C}_6\text{H}_8\text{O})\text{Li}(\text{THF})_2\}\{\text{Al}(\text{BINOLat})_2\}]$ [70] ähnliche Produkte können aus der Reaktionslösung nicht nachgewiesen werden, so daß bei den schwereren Homologen offensichtlich das verzerrt oktaedrisch strukturierte Metallat bevorzugt gebildet wird. Bei den Verbindungen handelt es sich um farblose, thermisch sehr stabile Verbindungen, bei denen bis 300° C keine Zersetzung zu beobachten ist. An feuchter Luft hydrolysieren beide Stoffe innerhalb Minuten zu amorphen, farblosen Pulvern. **10** und **11** lassen sich als isolierte und im Argonstrom getrocknete Substanzen nur mäßig wieder durch THF oder Toluol in Lösung bringen. Im Gegensatz zum strukturell bereits charakterisierten Aluminiumkomplex $[\{\text{Li}(\text{THF})_2\}_3\{\text{Al}(\text{BINOLat})_3\}]$ [67] und dem auf alternativem Wege gewonnenen, C_3 -symmetrischen Gallium-BINOLat-Komplex $[\{\text{Li}(\text{DME})\}_3\{\text{Ga}((\text{S})\text{-BINOLat})_3\}]$ [71] kristallisiert **10** in zwei, **11** sogar in drei unabhängigen, C_2 -symmetrischen Komplexen, deren Li^+ -Kationen durch Lösungsmittel unterschiedlich koordiniert sind.

1.18.2 IR-Spektroskopie

Im IR-Spektrum dominieren die zahlreichen Absorptionen des aromatischen BINOLat-Liganden, die in **10** und **11** bei annähernd gleichen Wellenzahlen zu finden sind. Abweichungen treten erst im Bereich $< 500 \text{ cm}^{-1}$ auf, in welchem die Indiumverbindung um durchschnittlich 6 cm^{-1} niedrigere Werte für die Absorptionen vergleichbarer Schwingungen aufweist. νGaO findet sich bei 484 cm^{-1} um 8 cm^{-1} bei höheren Wellenzahlen als νInO , dessen Resonanz bei 476 cm^{-1} gemessen wird. Die Lithium-Sauerstoff-Schwingungsbande tritt in beiden Verbindungen erwartungsgemäß bei ähnlichen Wellenzahlen auf. In **10** erscheint sie im Spektrum bei 324 cm^{-1} , in **11** bei 326 cm^{-1} zu leicht höheren Wellenzahlen hin verschoben.

**Abbildung 29:** IR- und FIR-Spektrum von **10****Abbildung 30:** IR- und FIR-Spektrum von **11**

1.18.3 NMR-Spektroskopie

Das ^{13}C -NMR-Spektrum weist weder auf Besonderheiten noch größere Unterschiede zwischen beiden Verbindungen hin. Die Signale des BINOLat-Liganden, die koordinierenden THF-Moleküle und die mit im Kristall enthaltenen Toluol-Moleküle weisen für das Spektrum von **10** wie auch **11** annähernd gleiche chemische Verschiebungen auf. Für die unterschiedlich koordinierenden THF-Moleküle und BINOLat-Liganden finden sich in Lösung offensichtlich jeweils nur ein Satz gleicher Signale.

1.18.4 Massenspektrometrie

Die thermische Stabilität des $[\text{Li}_3\{\text{M}(\text{BINOLat})_3\}]$ -Grundgerüsts ist die Ursache dafür, daß größere Bruchstücke unter EI-MS-Bedingungen nicht beobachtet werden können. Bei starkem Erhitzen können für **11** schwache Signale gemessen werden, denen die Fragmente des BINOL-Liganden zuzuordnen sind.

Tabelle 26: Fragmente im Massenspektrum von **11** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
281	4	$[\text{BINOL-5H}]^+$
91	53	$(\text{C}_7\text{H}_7)^+$
72	54	$(\text{THF})^+$

1.18.7 Kristallstrukturen (B. Neumüller)

Der Galliumkomplex **10** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe C_2 , die Indiumverbindung **11** triklin in der Raumgruppe $P1$. **10** enthält vier, **11** nur eine Formeleinheit in der Elementarzelle. Das Strukturmotiv beider Verbindungen besteht aus einem von drei C_2 -symmetrischen BINOLat-Liganden verzerrt oktaedrisch koordiniertem Zentralmetall, sowie drei die formale Ladung ausgleichenden Lithium-Gegenionen. Die drei vom Erdmetall ausgehenden, annähernd ebenen MO_2Li -Vierringe sind senkrecht zueinander ausgerichtet und weisen nur geringfügige Abweichung von der Planarität auf. Die beiden Ebenen des aromatischen BINOLat-Ligand sind um 60° gegeneinander verdreht. THF-Moleküle sättigen die Sphäre der Alkalikationen weitgehend ab, die Toluolmoleküle nehmen nicht an der Koordination teil. Zwei unabhängige, C_2 -symmetrische Komplexe bilden die Struktur von **10**, während für **11** sogar drei Individuen gefunden werden, die sich durch die

Koordinationssphäre der Alkalikationen unterscheiden. In **10** weisen zwei Lithiumionen eine planare Umgebung auf, die durch die beiden Sauerstoffatome des BINOLat-Liganden und einem O-Atom des koordinierenden THF-Moleküles gebildet wird. Das dritte Alkalikation wird durch einen BINOLat-Liganden und zwei THF-Moleküle von vier Sauerstoffatomen verzerrt tetraedrisch koordiniert. Durch die C_2 -Symmetrie im aromatischen Liganden sind dessen zwei Alkoholat-Funktionen verschiedenen Lithiumionen zugeordnet. Dieses Prinzip wird auch in **11** beobachtet, dessen drei unabhängige Komplexe sich ebenfalls durch die ungleiche Belegung der Alkalimetalle mit Solvensmolekülen voneinander unterscheiden. Ein Komplex weist für ein Li^+ -Ion KZ 3 (ein THF-Ligand) und für zwei Li^+ -Ionen KZ 4 (zwei THF-Liganden) auf, während bei zwei Individuen das in **10** beobachtete heteroleptische Ligandenmuster für die Li^+ -Ionen auftritt. Mit wachsendem Radius des Zentralmetalles nimmt die Bindungslänge M-O mit 190,6 pm in der literaturbekannten Aluminiumverbindung $[(THF)_2Li]_3[Al(BINOLat)_3]$ [67] über 197,4 pm in **10** bis 215 pm in der Indiumverbindung **11** kontinuierlich zu. Der mittlere Bindungswinkel O-M-O um das Zentralmetall nimmt entsprechend von 90° am nahezu oktaedrisch koordinierten Aluminium über 83° am Galliumatom bis hin zu 79° im Indiumkomplex ab. Im Vergleich zur analogen Aluminiumverbindung $[(THF)_2Li]_3[Al(BINOLat)_3]$, welche in den planaren MO_2Li -Vierringen nur gleiche Al-O- und Li-O-Bindungen aufweist, treten in **10** und **11** bedingt durch Fehlordnungen im Kristall sowie unterschiedliche Belegung der Alkalikationen mit THF-Molekülen starke Abweichungen innerhalb vergleichbarer Bindungsparameter auf. Erwartungsgemäß finden sich kleinere Werte für die Li-O-Bindungslängen mit KZ 3 des Kations. Sie sind zu den μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatomen um durchschnittlich 8 pm gegenüber denen bei KZ 4 gefundenen verkürzt, für welche mittlere Abstände von 197 pm gemessen werden und jenen in der Al-Verbindung gleichkommen. Zu den THF-Liganden treten ähnlich große Unterschiede in den Li-O-Bindungslängen auf. Die tetraedrisch koordinierten Kationen bilden zu den Sauerstoffatomen einen gemittelten Abstand von 200 pm und liegen nahe dem Wert, der für entsprechende Abstände in $[(THF)_2Li]_3[Al(BINOLat)_3]$ mit 202 pm angegeben wird. Demgegenüber sind die Abstände in **10** und **11** bei KZ 3 um mehr als 13 pm verkürzt. Der für die Länge der Gallium-Sauerstoff-Bindung gefundene Mittelwert von 197 pm korreliert mit Abständen, die für hexakoordiniertes Gallium im Brenzcatechinolat-Komplex $K_3[Ga(1,2-O_2C_6H_4)_3] \cdot 1,5H_2O$ [72] mit 198 pm oder in $[NH_4]_3[Ga(O_4C_2)_3] \cdot 3H_2O$ [73] mit 197 pm gefunden werden. Der in **11** für In-O gemessene Mittelwert der Bindungslänge ist mit 215 pm ebenso charakteristisch für sechsfach koordiniertes Indium in der formalen Oxidationsstufe +III und findet sich auch in

Verbindungen wie $\text{In}[\text{ON}(\text{H})\text{C}(\text{O})\text{Ph}]_3 \cdot \text{EtOH}$ [74] oder $\text{In}(\text{1,2-O}_2\text{C}_7\text{H}_5)_3$ [75]. Die gefundenen Abstände sind weniger von der Art des Liganden, als von der Koordinationszahl des Zentralmetalles abhängig. Im tetraedrisch koordinierten Aluminium-BINOLat-Komplex $[\{(\text{THF})_2(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O})\text{Li}\} \{\text{Al}(\text{BINOLat})_2\}]$ [70] mit KZ 4 werden Al-O-Kontakte mit 175 pm gemessen, in $[\{\text{Li}(\text{THF})_2\}_3 \{\text{Ln}(\text{BINOLat})_3\}]$ [76] wird dieser Abstand mit 197 pm bestimmt. Beim Übergang des oktaedrisch koordinierten Indiums in $\text{In}(\text{acac})_3$ [77] zur Kronenether-Verbindung $[\text{In}(\text{15-Krone-5})_2][\text{SbCl}_6]_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [78], in welcher das Zentralmetall die KZ 8 aufweist, nimmt die In-O-Bindungslänge von 213 pm auf 233 pm um 20 pm zu.

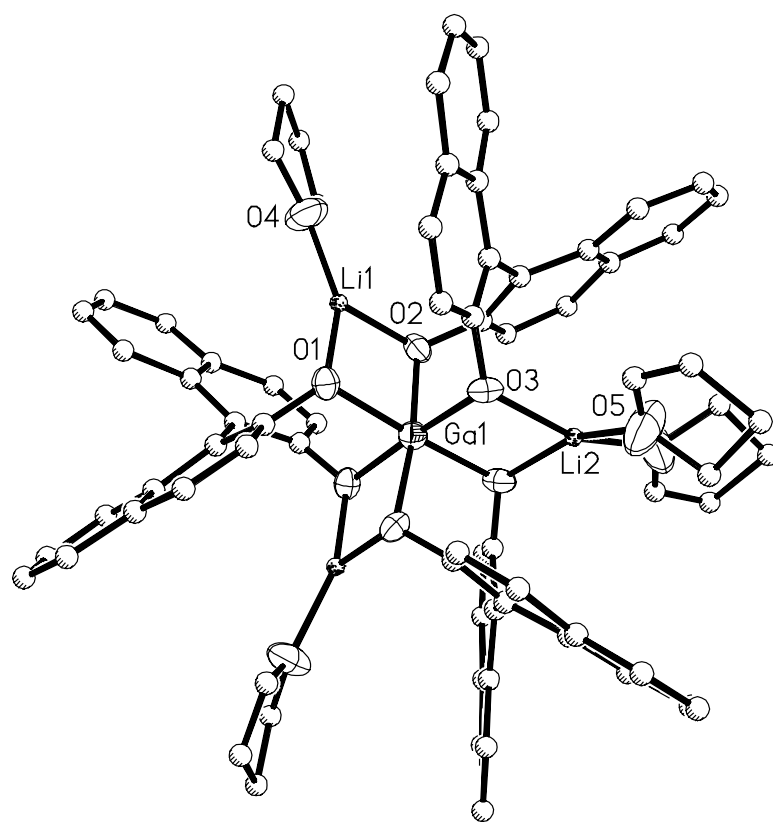


Abbildung 31: Darstellung eines der beiden unabhängigen Moleküle in **10**

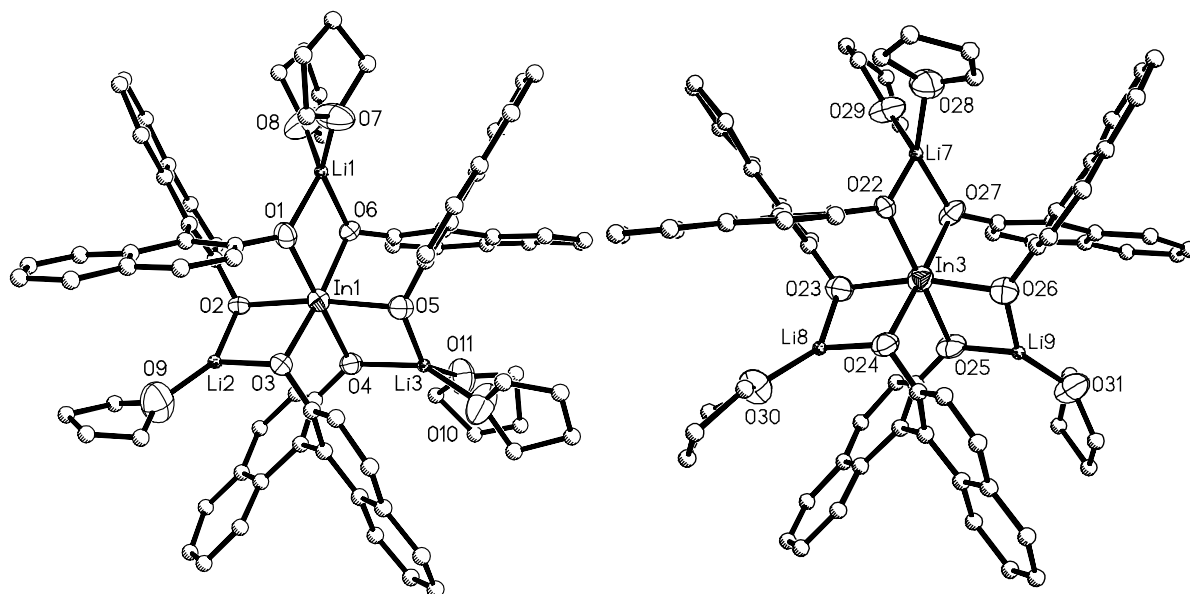


Abbildung 30: Darstellung von zwei der drei unabhängigen Moleküle in **11**

Tabelle 27: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **10**

Ga(1)-O(1)	198,6(6)	O(1)-Ga(1)-O(2)	82,6(2)	O(6)-Ga(2)-O(7)	82,5(2)
Ga(1)-O(2)	198,1(5)	O(1)-Ga(1)-O(3)	94,3(2)	O(6)-Ga(2)-O(8)	94,7(2)
Ga(1)-O(3)	195,5(6)	O(1)-Ga(1)-O(1a)	88,8(2)	O(6)-Ga(2)-O(6a)	88,1(2)
Li(1)-O(1)	184(2)	O(1)-Ga(1)-O(2a)	92,3(2)	O(6)-Ga(2)-O(7a)	92,4(2)
Li(1)-O(2)	187(2)	O(1)-Ga(1)-O(3a)	176,6(2)	O(6)-Ga(2)-O(8a)	177,0 (2)
Li(1)-O(4)	191(2)	O(2)-Ga(1)-O(3)	89,3(2)	O(7)-Ga(2)-O(8)	88,8(2)
Li(2)-O(3)	196(2)	O(2)-Ga(1)-O(2a)	172,9(2)	O(7)-Ga(2)-O(7a)	172,9(3)
Li(2)-O(5)	201(2)	O(2)-Ga(1)-O(3a)	96,1(2)	O(7)-Ga(2)-O(8a)	96,6(2)
Ga(2)-O(6)	197,8(6)	O(3)-Ga(1)-O(3a)	82,6(2)	O(8)-Ga(2)-O(8a)	82,4(2)
Ga(2)-O(7)	197,9(5)	O(1)-Li(1)-O(2)	90(1)	O(6)-Li(3)-O(9)	152(2)
Ga(2)-O(8)	196,9(6)	O(1)-Li(1)-O(4)	151(1)	O(6)-Li(3)-O(7)	88(1)
Li(3)-O(6)	190(2)	O(2)-Li(1)-O(4)	118(1)	O(7)-Li(3)-O(9)	119(1)
Li(3)-O(7)	187(2)	O(3)-Li(2)-O(5)	96,9(3)	O(8)-Li(4)-O(10)	97,6(4)
Li(4)-O(8)	197,0(9)	O(3)-Li(2)-O(3a)	82(1)	O(8)-Li(4)-O(8a)	82,4(S)
Li(3)-O(9)	183(2)	O(3)-Li(2)-O(5a)	157,0(4)	O(8)-Li(4)-O(10a)	159,7(4)
Li(4)-O(10)	200(1)	O(5)-Li(2)-O(5a)	93(1)	O(1)0-Li(4)-O(10)a	89,3(6)

Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **11**

In(1)-O(1)	210,2(9)	O(1)-In(1)-O(2)	86,7(4)	O(13)-In(2)-O(17)	93,1(4)
In(1)-O(2)	217,9(9)	O(1)-In(1)-O(3)	92,5(4)	O(14)-In(2)-O(15)	85,4(4)
In(1)-O(3)	213(1)	O(1)-In(1)-O(4)	179,2(4)	O(14)-In(2)-O(16)	101,5(4)
In(1)-O(4)	215,2(9)	O(1)-In(1)-O(5)	100,8(4)	O(14)-In(2)-O(17)	170,0(4)
In(1)-O(5)	213,0(9)	O(1)-In(1)-O(6)	79,2(4)	O(15)-In(2)-O(16)	78,4(4)
In(1)-O(6)	215(1)	O(2)-In(1)-O(3)	79,3(4)	O(15)-In(2)-O(17)	102,1(4)
In(2)-O(12)	216,2(9)	O(2)-In(1)-O(4)	93,8(4)	O(16)-In(2)-O(17)	86,6(4)
In(2)-O(13)	216,4(9)	O(2)-In(1)-O(5)	171,6(4)	O(22)-In(3)-O(23)	84,1(4)
In(2)-O(14)	214(1)	O(2)-In(1)-O(6)	100,6(4)	O(22)-In(3)-O(24)	98,0(4)
In(2)-O(15)	219,4(9)	O(3)-In(1)-O(4)	87,0(4)	O(22)-In(3)-O(25)	173,4(4)
In(2)-O(16)	214,5(9)	O(3)-In(1)-O(5)	96,4(4)	O(22)-In(3)-O(26)	107,5(4)
In(2)-O(17)	217(1)	O(3)-In(1)-O(6)	171,7(4)	O(22)-In(3)-O(27)	77,0(4)
In(3)-O(22)	210,7(8)	O(4)-In(1)-O(5)	78,7(4)	O(23)-In(3)-O(24)	78,1(4)
In(3)-O(23)	214(1)	O(4)-In(1)-O(6)	101,3(4)	O(23)-In(3)-O(25)	91,7(4)
In(3)-O(24)	216(1)	O(5)-In(1)-O(6)	84,7(4)	O(23)-In(3)-O(26)	165,9(5)
In(3)-O(25)	220,4(8)	O(12)-In(2)-O(13)	85,7(4)	O(23)-In(3)-O(27)	103,6(4)
In(3)-O(26)	213,5(9)	O(12)-In(2)-O(14)	93,7(4)	O(24)-In(3)-O(25)	86,0(4)
In(3)-O(27)	210(1)	O(12)-In(2)-O(15)	179,0(4)	O(24)-In(3)-O(26)	92,0(4)
Li-O-	192	O(12)-In(2)-O(16)	102,3(4)	O(24)-In(3)-O(27)	174,4(4)
Mittelwert		O(12)-In(2)-O(17)	78,7(4)	O(25)-In(3)-O(26)	77,4(4)
		O(13)-In(2)-O(14)	79,7(4)	O(25)-In(3)-O(27)	99,2(4)
		O(13)-In(2)-O(15)	93,6(4)	O(26)-In(3)-O(27)	87,2(4)
		O(13)-In(2)-O(16)	171,8(4)	O-Li-O	83-154

1.19 Zusammenfassung des ersten Kapitels

Mit einem Dutzend neuer Strukturen konnten neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Alkoxidchemie der 13. Gruppe gewonnen werden, bzw. ältere Erkenntnisse und Voraussagen der sehr umfangreichen Literatur bestätigt, oder sogar widerlegt werden.

Die homoleptischen Alkoxide **1** und **2** wurden nach Literaturvorschrift aus Aluminium und Alkohol dargestellt [8] und erstmalig in ihrer Kristallstruktur charakterisiert. Die Benzyloxoverbindung **1** reiht sich in ihrer Struktur und Eigenschaften nahtlos in die Reihe tetramerer Alkoxide wie dem $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]_4$ [14,15] oder dem $[\text{Al}(\text{OEt})_3]_4$ [16] ein. **2** ähnelt in seinen Eigenschaften den genannten Verbindungen, liegt aber im Festkörper in der früher postulierten, und nun auch kristallographisch gesicherten trimeren Struktur mit einem zentralen Aluminiumzentrum der KZ 5, sowie zwei weiteren, verzerrt tetraedrisch koordinierten Aluminiumatomen vor. Für beide Alkoxide hat sich die geringe Lewis-Acidität in ihrer oligomeren Struktur bestätigt [2], die durch die stabilisierenden, μ_2 -verbrückenden Alkoxoliganden gebildet wird. Als ungewöhnlich muß die Reaktion der trimeren Verbindung **2** zum polymeren, cäsiumhaltigen Alkoxometallat **3** betrachtet werden, welches durch Zugabe von CsF unter Rückflußbedingungen erfolgt.

In der Reaktion von Lithium-tert.-Butanolat mit Aluminiumchlorid zum polymeren, chloroverbrückten Alkoxometallat **4** hat sich bestätigt, daß Lithiumkationen in Strukturen integriert werden, wenn die vollständige Salzeliminierung durch sperrige Alkoxoliganden gehemmt wird [7d]. Trotz größeren Kationenradius und einer möglichen höheren KZ konnte eine für **4** analoge Reaktion mit Indiumtrichlorid nicht beobachtet werden. Das stattdessen gebildete, indiumfreie Produkt **5** mit Doppel-Heterokubanstruktur läßt sich auch aus der rationalen Synthese von drei Mol Lithium-tert.-Butanolat mit einem Mol Lithiumchlorid darstellen. Das Metallat **4** wirkt in Transmetallierungsreaktionen mit Metallhalogeniden nicht als Chelatligand, sondern als Donor eines Halogenidliganden und struktureller Integrität des Alkalikations. Dabei bildet sich in den monomeren, zueinander isotypen Verbindungen **6** und **7** die ungewöhnliche Struktureinheit eines heterobimetallischen, dreikernigen Alkoxometallates, welches als komplexes Kation von einem Chlorometallat getrennt vorliegt.

In Reaktionen von vier Molanteilen Alkohol mit 1 Molanteil LiAlH_4 konnten die literaturbekannten Verbindungen **8** [12] und **9** [58] als reine Feststoffe isoliert und ihre Struktur als homoleptische Alkoxometallate erstmalig kristallographisch komplett erfaßt werden. **8** bildet im Festkörper eine polymere lineare Kette, **9** liegt als Kontaktionenpaar vor. Beide Metallate sind in guter Ausbeute und Reinheit darstellbar und eignen sich daher als Baustein für komplexere heterometallische Alkoxoverbindungen. In den geplanten Reaktionen mit Haupt- und Nebengruppenelementhalogeniden wird bislang kein Strukturaufbau unter Salzeliminierung beobachtet. Als einzige isolierte Verbindungen konnten die Cobaltchlorid-Addukte **8a** und **9a** gewonnen werden, deren Charakterisierung noch nicht abgeschlossen ist. Fragmente der ehemals polymeren Kette aus **8**, bzw. das Ionenpaar **9** addieren sich über terminale Alkoxoliganden als Neutralteilchen an monomeres, nicht koordinativ abgesättigtes CoCl_2 .

Mit den chiralen Gallium- und Indium-Aryloxometallaten **10** und **11** wurden erstmalig die Strukturen der BINOLat-Komplexe für die schwereren Elemente der Gruppe 13 bestimmt, in welchen das Zentralmetall oktaedrisch koordiniert wird. Die KZ 6 am Galliumkation wird dabei durch die Salzeliminierungsreaktion zwischen Metallhalogenid und $\text{Li}_2\text{BINOLat}$ trotz eines stöchiometrischen Verhältnisses von 1:2 erreicht und vor KZ 4 bevorzugt gebildet. Eine Anwendung der optisch aktiven Metallate in Katalysen stehen zur Diskussion und sind als Kooperation mit anderen Arbeitsgruppen geplant.

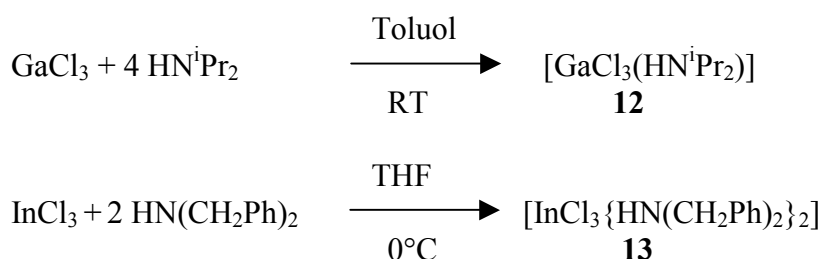
2 Amidoverbindungen der 13. Gruppe

2.1 Einleitung

Amidoverbindungen der 13. Gruppe erweisen sich seit einigen Jahren als facettenreiche Substanzklasse. Die schwereren Elemente der Erdmetalle bilden in flüchtigen Amidoverbindungen Ausgangsmaterialien, welche nach Gasphasenabscheidung (MOCVD) in Form ihrer Nitride AlN, GaN und InN in Halbleitern zum Einsatz kommen [79]. Neben anwendungsorientierter Forschung steht aber auch das theoretische Interesse an der Metall-Stickstoff-Bindung. Der Wunsch nach Verknüpfungen zwischen den Gruppen 13 und 15 zielt dabei in letzter Zeit besonders auf die Darstellung neuer Käfig- und Ringverbindungen mit ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften, welche maßgeblich durch das M-N-Bindungsverhalten geprägt werden [80]. Die vorliegende Arbeit beschreibt einen Brückenschlag zwischen Donor-Akzeptor-Verbindungen über neutrale Amide hin zu den Amidometallaten, welche letztendlich ihr Chelatisierungsvermögen gegenüber Metallkationen unter Beweis stellen sollen. Amidoverbindungen der Gruppe 13 lassen sich auf ähnlich vielfältigen Wegen wie die entsprechenden Alkoxide gewinnen [81]. Hinsichtlich der Reaktivität in vergleichbaren Umsetzungen finden sich aber signifikante Abweichungen, welche sowohl auf der verschiedenen Acidität von Aminen und Alkoholen, als auch der unterschiedlichen Basizität der Amide und Alkoholate beruhen. In der vorliegenden Arbeit sind einige der wesentlichen Reaktionen von Aminen bzw. Amiden mit den Elementhalogeniden der Erdmetalle verwirklicht und führen zu einer Palette unterschiedlicher Verbindungsklassen, welche im folgenden beschrieben werden. Die Ligandenauswahl unterliegt den gleichen Gesichtspunkten wie bei den Alkoxoverbindungen, wobei ein hinreichend sterischer Anspruch den Oligomerisierungsgrad niedrig halten und in Metallaten den Chelateffekt auf Metallkationen selektiv gestalten soll. Mit zwei Resten an jedem Stickstoffatom sind homoleptisch substituierte Amide erwartungsgemäß sterisch anspruchsvoller als entsprechende Alkoholate, so daß eine natürliche Einschränkung der Größe des Restes R besteht. Die beschriebenen Verbindungen beinhalten an den Stickstoffatomen die Reste R = -isopropyl, -cyclohexyl, -phenyl und benzyl, da sie sterisch interessante Gruppen darstellen und strukturell in Amidoverbindungen der 13. Gruppe vergleichsweise selten vertreten sind.

2.2 Reaktionen der Elementhalogenide mit freien Aminen

Die freien Amine Diisopropylamin und Dibenzylamin reagieren mit den Halogeniden der schweren Erdmetalle unter milden Bedingungen nicht zu den homoleptischen Trisamiden und Chlorwasserstoff, sondern bilden ein Addukt mit dem Elementtrihalogenid:



Galliumchlorid reagiert dabei in Toluol-Lösung auch mit vier Äquivalenten an Diisopropylamin nur zum 1 : 1-Addukt. Dagegen gelingt es, zwei Moleküle Dibenzylamin an Indiumtrichlorid zu addieren, selbst wenn die Reaktion mit einer konkurrierenden Lewis-Base wie THF durchgeführt wird. Das für die Reaktion zunächst in THF aufgenommene Indiumchlorid versucht seine Koordinationssphäre durch die Addition dreier THF-Liganden abzusättigen, was durch strukturelle Untersuchungen an den Addukten $[\text{InCl}_3(\text{THF})_3]$ [82, 83] und $[\text{InCl}_3(\text{THF})_2]$ [84] belegt wird. Offensichtlich ist freies Dibenzylamin in der Lage, trotz seines sterisch größeren Anspruches alle drei THF-Liganden aus der Koordinationssphäre des Zentralmetalles zu verdrängen.

2.3 $[\text{GaCl}_3(\text{HN}^i\text{Pr}_2)]$ (12)

2.3.1 Darstellung und Eigenschaften

Verbindung **12** fällt nach Lagern der Reaktionslösung im Kühlschrank in Form hydrolyseempfindlicher, farbloser Nadeln aus. Der vergleichsweise niedrige Schmelzpunkt von 88 °C und die gute Löslichkeit in unpolaren Solventien wie Toluol belegen den Molekülcharakter des Adduktes, welches mit diesen Eigenschaften dem Metallhalogenid selbst nahesteht.

2.3.2 IR-Spektroskopie

Neben der hervortretenden, durch H-Brückenbindungen verbreiterten Absorptionsbande der NH-Valenzschwingung bei 3180 cm^{-1} und der Resonanz der NH-Deformationsschwingung δNH bei 1574 cm^{-1} treten zahlreiche Oberton- und Kombinationsschwingungen auf, die insbesondere im Fingerprintbereich zu gehäufte Resonanz gegenüber dem freien Amin

führen. Bei einer Wellenzahl von 562 cm^{-1} findet sich die Resonanz der Ga-N-Valenzschwingung bei höherer Energie als in der sehr ähnlichen Verbindung $[\text{GaCl}_3(\text{HNMe}_2)]$, für die ein Wert von 501 cm^{-1} angegeben wird [85]. Offensichtlich bewirken die Isopropylreste trotz sterischer Abstoßung einen höheren +I-Effekt und damit eine Stärkung der Bindung. Infolge der Monomerisierung des Metallhalogenids liegen die Absorptionen der Gallium-Chlor-Schwingung nahe jenen des gasförmigen, freien GaCl_3 , für welche in der Literatur Wellenzahlen von 469, 386 und 132 cm^{-1} angeführt werden [86]. Die Banden bei 476, 378 und 147 cm^{-1} in **12** differieren dabei aufgrund schwacher Ga-Cl \cdots H-Brückenbindungen, die sich zwischen den monomeren Einheiten von **12** ausbilden.

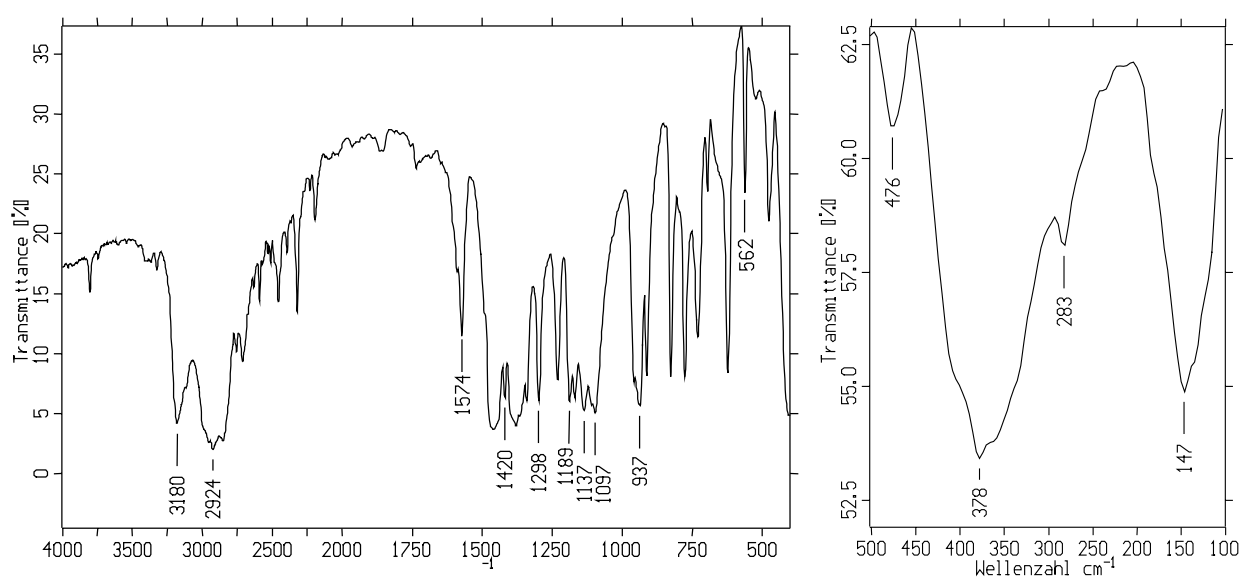


Abbildung 33: IR- und FIR-Spektrum von **12**

Tabelle 29: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **12** mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
3180	s, br	$\nu\text{NH}\cdots\text{Cl}$
1574	s	δNH
562	m	$\nu\text{Ga-N}$
476	m	$\nu\text{Ga-Cl}$
378	s, sh	$\nu\text{Ga-Cl}$
147	s	$\nu\text{Ga-Cl}$

2.3.3 NMR-Spektroskopie

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren weisen keine Besonderheiten auf. Die Resonanzen der Amin- und Methinprotonen erscheinen als stark verbreiterte Signale infolge temporär variierender Koordination desamins.

2.3.4 Massenspektrometrie

Unter Elektronenstoßionisation zerfallen sowohl Teile des freienamins als auch des Metallhalogenids und rekombinieren sich zu Fragmenten, die nicht durch Abbau des Moleküls selbst gebildet werden. Als schwerstes Bruchstück findet sich bei $m/z = 212$ das Umlagerungsprodukt $[\text{GaCl}_2\text{NHNC}_3\text{H}_7]^+$. Das stärkste Signal verursacht erwartungsgemäß das leicht abspaltbare Diisopropylamin.

Tabelle 30: Fragmente im Massenspektrum von **12** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
212	4	$[\text{GaCl}_2\text{NHNC}_3\text{H}_7]^+$
166	21	$[\text{Ga}_2\text{N}_2]^+$
133	6	$[\text{GaClN}_2\text{H}]^+$
59	100	$[\text{HN}^i\text{Pr}_2]^+$

2.3.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)

12 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbca$, mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Addukt weist ein verzerrt tetraedrisch koordiniertes Galliumatom auf, dessen Metall-Stickstoff-Kontakt zum Amin 200,0(3) pm und die Halogen-Metall-Bindung eine durchschnittliche Länge von 216 pm aufweist. Der Ga-N-Abstand liegt im Erwartungsbereich und findet sich in vergleichbarer Länge mit 200,1(3) pm in $[\text{GaCl}_3\{\text{N}(\text{Ph})\text{C}(\text{Ph})\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Ph})\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ [87] oder mit 199,4(6) pm in $[\text{GaCl}_3(\text{N}_3\text{SiMe}_3)]$ [80]. Eine Aufweitung der Bindungslänge wird für Aminaddukte gefunden, wenn wie in $[\text{GaCl}_3(\text{HTMP})]$ [88] (HTMP = Tetramethylpiperidin) ein sterisch anspruchsvolles Amin an das Metallhalogenid koordiniert, welches somit einen Ga-N-Bindungslänge von 205,0(7) pm aufweist. Neben dem Kontakt zum Stickstoffatom bildet das Amin über H(1) eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem Halogenidion eines zweiten, äquivalenten Adduktes, so daß sich insgesamt ein zentrosymmetrisches Dimer $[\mathbf{12}]_2$ ausbildet. Die H-Brücke ist jedoch aufgrund des Abstandes $\text{N}(1)\cdots\text{Cl}(1a)$ von 350,0(3) pm als vergleichsweise schwach zu betrachten, da als Distanz für mittelstarke H-Brücken eine Länge von 330 pm angenommen wird [89]. Das Strukturmotiv einer Dimerisierung über Wasserstoffbrücken findet sich gleichfalls in $[\text{R}_2\text{GaF}(\text{NH}_2^t\text{Bu})]_2$ ($\text{R} = \text{Mes}, \text{CH}_2\text{Ph}$ [90]).

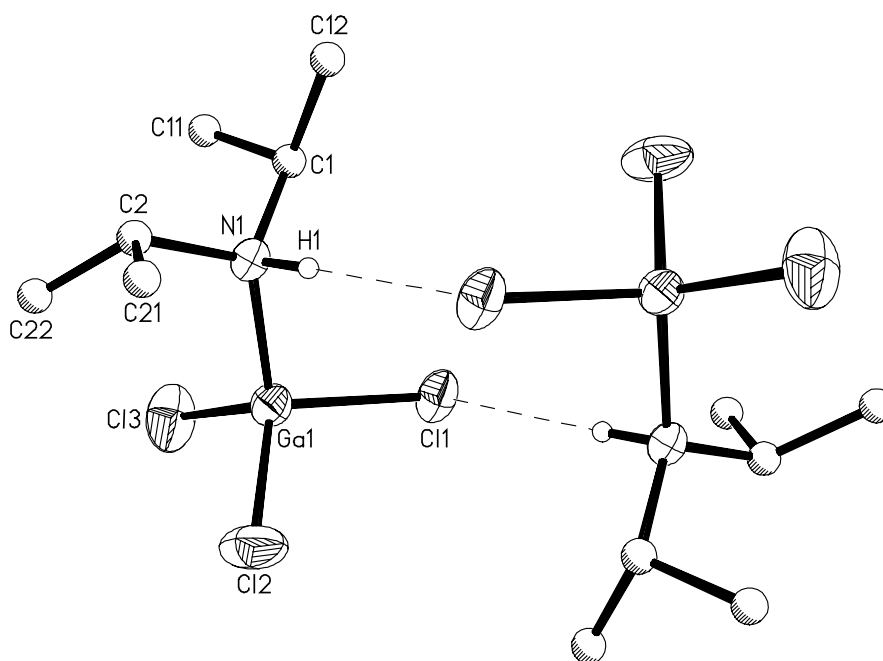


Abbildung 32: Molekülstruktur des dimeren Aminadduktes $[12]_2$

Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **12**

Ga(1)-Cl(1)	217,8(1)	N(1)-C(1)	153,2(5)
Ga(1)-Cl(2)	215,4(1)	N(1)-C(2)	152,5(5)
Ga(1)-Cl(3)	214,6(1)	N(1)-H(1)	93(4)
Ga(1)-N(1)	200,0(3)		
Cl(1)-Ga(1)-Cl(2)	109,07(5)	Cl(3)-Ga(1)-N(1)	113,9(1)
Cl(1)-Ga(1)-Cl(3)	108,82(5)	Ga(1)-N(1)-C(1)	113,0(2)
Cl(2)-Ga(1)-Cl(3)	113,65(6)	Ga(1)-N(1)-C(2)	118,3(2)
Cl(1)-Ga(1)-N(1)	103,5(1)	C(1)-N(1)-C(2)	114,1(3)
Cl(2)-Ga(1)-N(1)	107,3(1)		

2.4 [InCl₃{HN(CH₂Ph)₂}₂] (**13**)

2.4.1 Darstellung und Eigenschaften

Die Verbindung kristallisiert in mäßiger Ausbeute aus der Reaktionslösung in Form farbloser, hydrolyseempfindlicher Plättchen. Das Produkt löst sich wie das Galliumchlorid-Addukt **12** gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen und zeigt damit ein anderes Verhalten als reines InCl₃ selbst. Der Schmelzpunkt von 98 °C verdeutlicht auch hier den Molekülcharakter.

2.4.2 IR-Spektroskopie

Im Gegensatz zu **12** tritt die Absorption der NH-Valenzschwingung als scharfe Bande bei 3265 cm⁻¹ in Erscheinung und zeigt damit, daß in **13** keine intermolekularen Wasserstoffbrücken ausgebildet werden. Im linienreichen Fingerprintbereich dominieren die Signale des aromatischen Liganden, und treten durch die Adduktbildung wie in **12** stärker als im freien Amin in Erscheinung. Die Absorption für νInN wird bei 486 cm⁻¹ gemessen und liegt im gleichen Wellenzahlbereich wie jene im Ammoniakaddukt [InBr₃(NH₃)] [91], für welche eine Resonanz bei 480 cm⁻¹ gefunden wird. Als weiterer Bezugspunkt dient die Galliumverbindung [GaCl₃(NMe₃)₂] [92], deren asymmetrische Valenzschwingung ν_{as}Ga₂N eine Resonanz bei 499 cm⁻¹ aufweist. Eine verbreiterte Bande mit Schulter bei 317 cm⁻¹ weist auf die Metall-Halogen-Schwingung hin, deren IR-Absorption für vergleichbare Verbindungen in einfachen Etherat-Addukten wie [InCl₃(OEt₂)] [91] bei 350 und 317 cm⁻¹ auftreten.

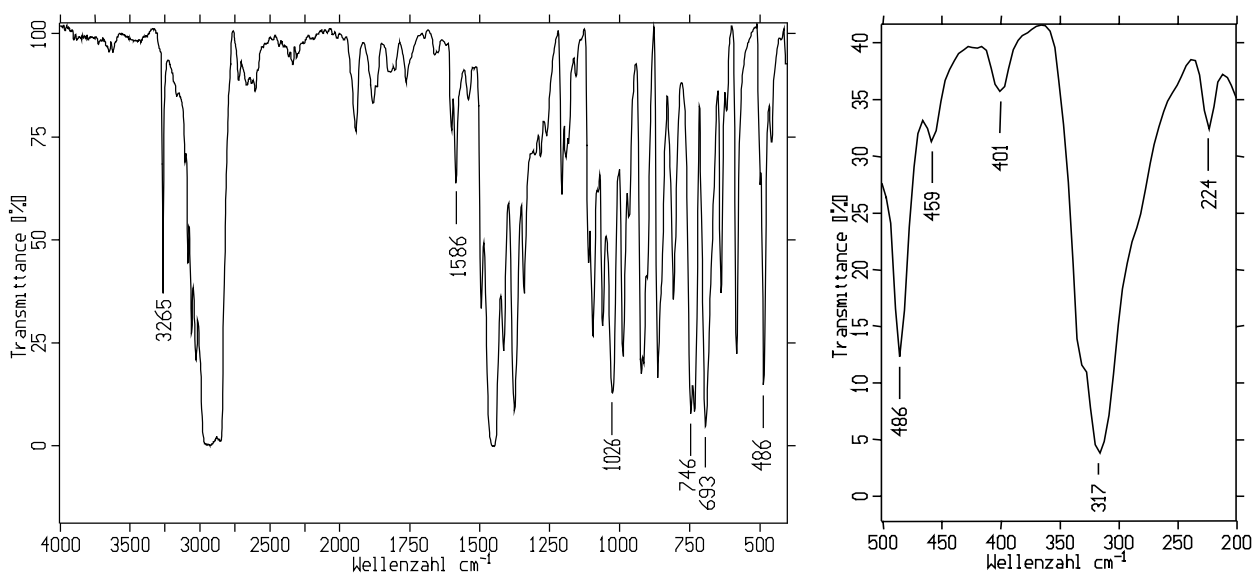


Abbildung 35: IR- und FIR-Spektrum von **13**

Tabelle 32: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **13** mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
3265	s	νNH
1603	m	δNH
1586	m	δNH
1026	s	νCN
486	s	νInN
317	s, sh	νInCl

2.4.3 NMR-Spektroskopie

Wie in **12** weisen ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren keine Besonderheiten auf. Aminische und benzyliche Protonen erscheinen als stark verbreiterte Singulettssignale und deuten auf eine hohe Dynamik der Verbindung in gelöstem Zustand hin.

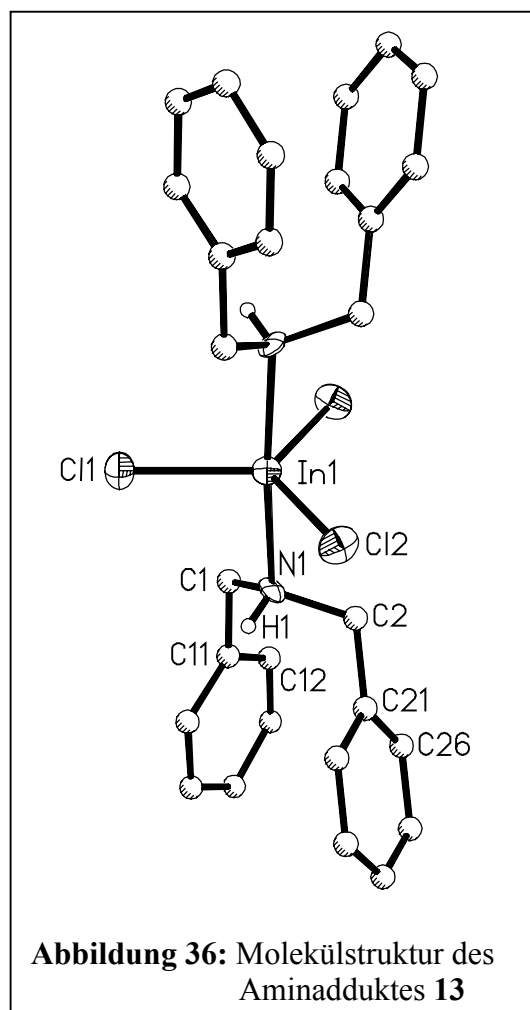
2.4.4 Massenspektrometrie

Im Spektrum finden sich als Fragmente erwartungsgemäß überwiegend Bruchstücke des freien Amins. Als sehr signalschwache Peaks treten aber auch Abbauprodukte des Moleküles selbst auf. Als schwerstes Bruchstück wird das durch Chlor-Abspaltung gebildete Fragment $[\text{InCl}_2\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}]^+$ bei $m/z = 382$ detektiert.

Tabelle 33: Fragmente im Massenspektrum von **13** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
382	1	$[\text{InCl}_2\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}]^+$
197	57	$[\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+$
185	2	$(\text{InCl}_2)^+$
150	5	$(\text{InCl})^+$
106	87	$[\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})]^+$
91	100	$(\text{C}_7\text{H}_7)^+$

2.4.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)



Verbindung **13** kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbcn$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Gegensatz zu **12** weist die Verbindung keine H-Brücken auf und liegt als monomere Einheit vor. Die sterische Abschirmung der annähernd koplanaren Phenylringe (Verklippungswinkel 23°) an den Benzylgruppen sind als Ursache anzusehen, daß keine Kontakte zu einem Chloratom eines zweiten Moleküls geknüpft werden. Im C_2 -symmetrischen **13** findet sich für das Indiumzentrum In(1) eine trigonal bipyramidale Koordinationssphäre, in welcher die Aminofunktionen die beiden axialen, die Halogenidliganden die drei äquatorialen Positionen des Polyeders besetzen. Die Metall-Stickstoff-Bindung ist aufgrund der apicalen Lage der Aminofunktion mit 235 pm als verhältnismäßig lang zu betrachten und am besten mit der M-N-Bindung in $[InCl_3(HNMe_2)_2]$ zu vergleichen, die

eine Länge von 233 pm aufweist [93]. Die In-Cl-Bindungslänge liegt mit 239 pm in dem für KZ 5 des Indiumatoms erwarteten Bereich. Für die Verbindungen $[InCl_3(HNMe_2)]$ und $[InCl_3(THF)_2]$ [84] werden In-Cl-Abstände von 235 pm bzw. 233 pm beobachtet und in beiden Fällen liegt wie in **13** das Strukturmotiv einer trigonalen Bipyramide vor.

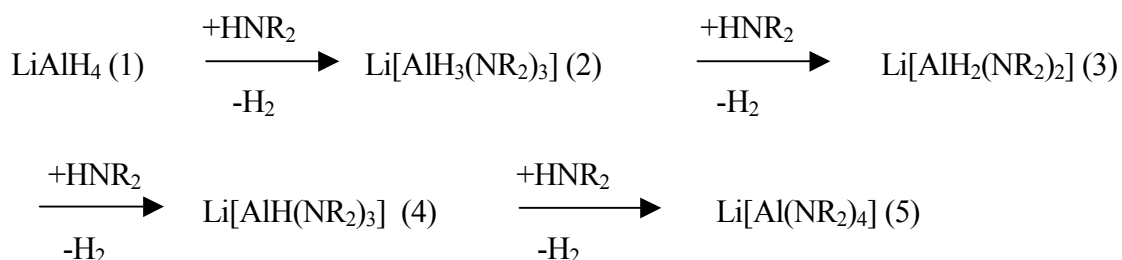
Tabelle 34: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ in **13**

In(1)-Cl(1)	239,0(4)	N(1)-C(1)	150(1)
In(1)-Cl(2)	239,5(3)	N(1)-C(2)	149(2)
In(1)-N(1)	231(1)	N(1)-H(1)	83(8)
Cl(1)-In(1)-Cl(2)	117,81(9)	In(1)-N(1)-C(1)	112,3(7)
Cl(1)-In(1)-N(1)	92,2(3)	In(1)-N(1)-C(2)	118,8(7)
Cl(2)-In(1)-N(1)	87,8(3)	C(1)-N(1)-C(2)	112(1)
Cl(2)-In(1)-Cl(2a)	124,4(1)	Cl(2)-In(1)-N(1a)	90,2(3)
N(1)-In(1)-N(1a)	175,7(4)		

2.5 Reaktionen mit LiAlH₄

2.5.1 Einleitung

Eine elegante Möglichkeit zur Darstellung von Metall-Stickstoff-Bindungen der 13. Gruppe besteht in der Reaktion zwischen Aminen und komplexen Metallhydriden. Die Methode findet bislang überwiegend Anwendung auf die leichteren Gruppenmitglieder Bor und Aluminium, da die Hydride der schwereren Homologen stark zur Reduktion zum Metall neigen [93]. LiAlH₄ ist sowohl in der organischen als auch anorganischen Chemie ein vielseitig eingesetztes, weitverbreitetes Hydrierungsmittel [93, 94]. Reaktionen des Lithiumtetrahydridoaluminates mit sekundären Aminen sind bereits 1947 durch *Schlesinger* et al. [95] beschrieben und in den nachfolgenden Jahren ist insbesondere die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom sterischen Anspruch des eingesetzten Amins untersucht worden [96-99]. Im Vergleich zu sperrigen Alkoholen, welche zu definierten Zwischenstufen bei der Umsetzung mit LiAlH₄ führen, sollten sekundäre Amine bei gleichem Alkyl- bzw. Arylrest den größeren Raumbedarf aufweisen und ebenfalls zu kinetisch stabilen Teilchen und damit zu isolierbaren Produkten führen:

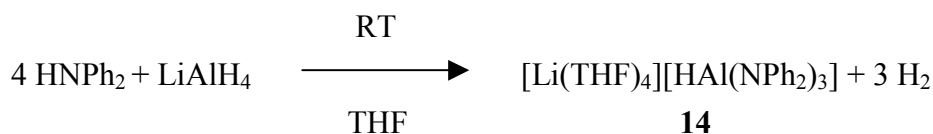


In der Reaktionsabfolge eines sekundären Amins mit LiAlH₄ lassen sich spektroskopisch sämtliche Stufen (1) bis (5) nachweisen, wobei die Zwischenprodukte (2) bis (4) im Gleichgewicht mit dem Edukt (1) und dem Produkt (5) stehen, so daß bislang nur für einige ausgewählte Amine auch Kristallstrukturen der reaktiven Intermediate (2) bis (4) gemessen wurden. Neben räumlichem Anspruch des Amins bestimmen auch Solvens und Temperatur maßgeblich die Lage des Gleichgewichtes, welches sich bei geeigneter Reaktionsführung zum stabilen, homoleptisch substituierten Endprodukt (5) verschieben läßt [97]. Eine Reaktion von LiAlH₄ mit vier Äquivalenten eines sekundären Amins zum homoleptischen Amidometallat ist wünschenswert, wird aber nur für Amine mit kleinen Alkylresten erreicht [97]. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt dabei in dramatischer Weise vom räumlichen Anspruch des sekundären Amins ab [96-99]. Im folgenden werden die Reaktionen der drei interessanten und sterisch unterschiedlich anspruchsvollen Amine Diphenylamin, Dibenzylamin und Dicyclohexylamin mit THF-Lösungen von LiAlH₄, sowie ihre Strukturen und Eigenschaften beschrieben.

2.6 [Li(THF)₄][HAl(NPh₂)₃] (**14**)

2.6.1 Darstellung und Eigenschaften

Diphenylamin reagiert bei Raumtemperatur mit LiAlH₄ im Molverhältnis 4:1 glatt zum trisubstituierten Hydrido-Amidometallat **14**:



Das Erhöhen der Reaktionstemperatur auf Rückflußbedingungen oder das Ändern des Molverhältnisses auf 6:1 scheint dabei keinen Einfluß auf das entstehende Produkt zu haben, da immer nur **14** als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten wird. Das in guter Ausbeute gebildete Produkt weist sehr gute Löslichkeit in THF auf und kristallisiert aus dieser Lösung erst durch Übersichten mit unpolarem ⁿPentan. Der niedrige Schmelzpunkt von 42 °C spricht jedoch eher gegen einen salzartigen Charakter der hydrolyseempfindlichen Verbindung.

2.6.2 IR-Spektroskopie

Das sehr bandenreiche Spektrum der Verbindung **14** weist im IR-Bereich neben den zahlreichen Absorptionen der aromatischen Phenylliganden die charakteristische Resonanz der AlH-Schwingung bei 1777 cm⁻¹ auf. Die Frequenzlage steht im Einklang mit dem für diese Streckschwingung angegebenen Bereich zwischen 1600 cm⁻¹ und 1900 cm⁻¹ [98,99]. Gemäß höherer Koordinationszahl findet sich die Resonanz im Vergleich zu neutralen Hydrido-Aminoalanen erwartungsgemäß zu niedrigeren Wellenzahlen hin verschoben, für welche Wellenzahlen um 1820 cm⁻¹ angegeben werden [98,99]. Als Hydridoamidometallat mit der KZ 4 findet sich die AlH-Schwingung von **14** gegenüber der ähnlichen Verbindung Li[HAl(NEt₂)₃] [98] bei einer um 57 cm⁻¹ höheren Wellenzahl, welches auf den induktiven Effekt der Phenylliganden zurückzuführen ist. Im FIR-Bereich findet sich die Absorption der asymmetrischen Streckschwingung ν_{as}AlN₃ bei 439 cm⁻¹ und jene der symmetrischen bei 393 cm⁻¹.

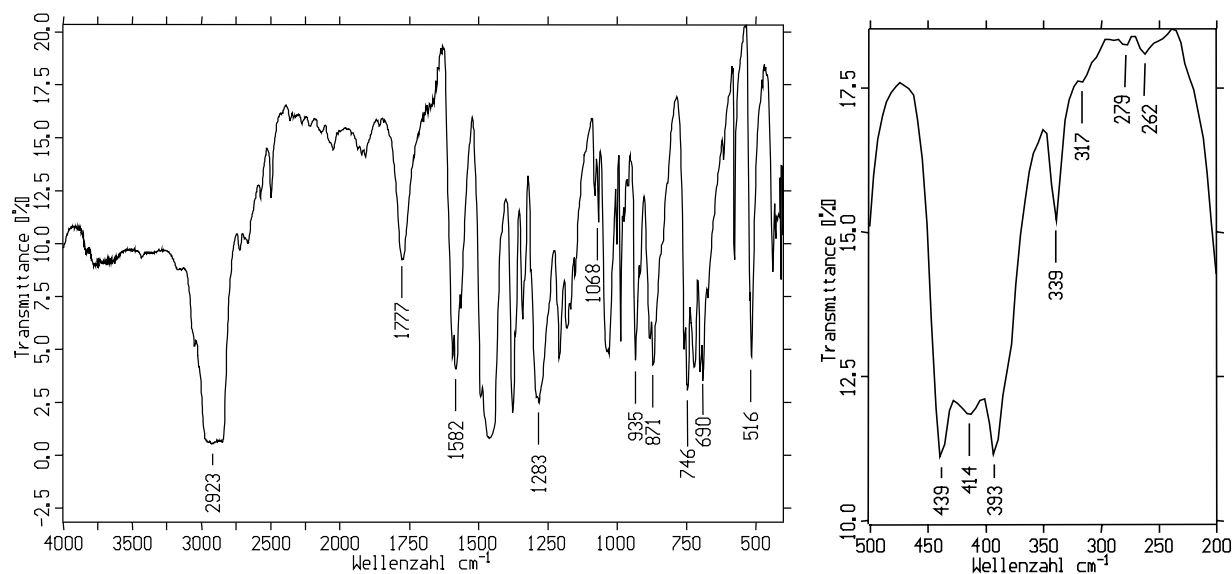


Abbildung 37: IR- und FIR-Spektrum von 14

Tabelle 35: IR- und FIR-Absorptionen von 14 mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Intensität	Zuordnung
1777	s	vAlH
1594	vs	vC=C
1068	m	vCO (THF)
439	m	v _{as} AlN ₃
393	m	v _s AlN ₃

2.6.3 NMR-Spektroskopie

Die ¹H- und ¹³C-Spektren der Verbindung zeigen keine Besonderheiten. Das Signal des an das Zentralmetall gebundenen, hydridischen Wasserstoffes wird im ¹H-NMR-Spektrum als breites Singulett bei $\delta = 1,18$ ppm detektiert und steht betragsmäßig im Einklang mit der chemischen Verschiebung von $\delta = 0,29$ ppm für das Signal des Wasserstoffatoms, welches in $[\{(\text{THF})\text{Li}\}\{\text{H}_2\text{AlN}(\text{H})\text{R}\}\{\text{HAl}[\text{N}(\text{H})\text{R}]_2(\text{NR})\}\text{Li}(\text{THF})_3\}]$ (R = Dipp = 2,5-Diisopropylanilin) an das Aluminiumzentrum gebunden ist [100]. Im ²⁷Al-Spektrum findet sich ein einzelnes Signal bei 100,2 ppm, dessen chemische Verschiebung charakteristisch für stickstoffkoordinierte Aluminiumkerne der KZ 4 ist und im Vergleich zu den Hydrido-Amidometallaten $\text{Li}[\text{HAl}(\text{NEt}_2)_3]$ [96] mit $\delta = 115,5$ ppm und $\text{Li}[\text{HAl}(\text{NMe}_2)_3]$ [97] mit $\delta = 122,2$ ppm eine geringe Hochfeldverschiebung aufweist.

2.6.4 Massenspektrometrie

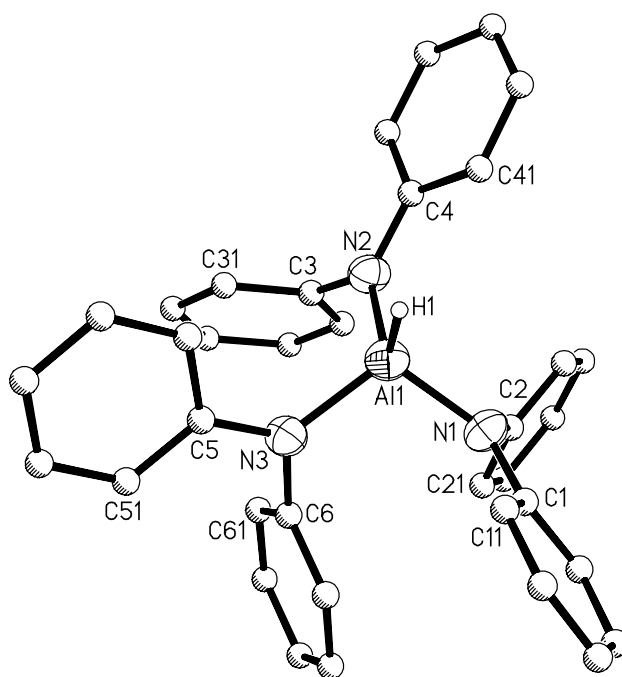
Verbindung **14** schmilzt bereits bei niedriger Temperatur, scheint aber nicht flüchtig genug zu sein, um in der Gasphase unter Elektronenbeschuss vielfältig zu fragmentieren. Das Massenspektrum zeigt folglich als intensivsten und zugleich massereichsten Peak jenen des freien Diphenylamins HNPh_2 . Darüberhinaus werden nur die Signale des THF-Liganden und Zersetzungsprodukte der Phenylliganden detektiert.

Tabelle 36: Fragmente im Massenspektrum von **14** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
169	100	$(\text{HNPh}_2)^+$
77	24	$(\text{C}_6\text{H}_5)^+$
72	31	$(\text{THF})^+$

2.6.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)

14 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Hydridoaluminat-Anion wird das Aluminiumatom C_3 -symmetrisch von drei Diphenylamidoliganden umgeben. Das Lithium-Gegenion liegt von vier THF-Molekülen verzerrt tetraedrisch koordiniert vom Anion Solvens-getrennt vor. Der durchschnittliche Winkel um das Aluminiumatom weist mit $109,5^\circ$ auf tetraedrische Koordination hin, die aber aufgrund der heteroleptischen Substitution des Zentralatoms nicht gegeben ist. Die Bindungslängen zu den sämtlich terminal gebundenen Stickstoffatomen N(1), N(2) und N(3) betragen im Mittel 187 pm und sind identisch mit jenen im polymeren Hydrido-Amidometallat $[\text{Li}\{\text{HAl}(\text{NEt}_2)_3\}]$ [96] oder in $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{AlH}_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]$ [101]. Das hydridische Wasserstoffzentrum H(1) weist als Ligand zum Aluminiumatom einen Abstand von 159 pm auf, der damit erheblich kürzer als in festem LiH (204 pm) [102] oder in LiAlH_4 (188 – 216 pm) [103] gemessen wird. Ähnlich kurze Abstände wie in **14** finden sich in $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NAlH}_3\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$ mit 158 – 162 pm langen Li-H-Kontakten [101]. Eine eingehendere Diskussion verbietet sich aufgrund der Standardabweichungen der Al-H-Bindungen. Die Winkelsumme um die Stickstoffatome beträgt durchschnittlich 120° , wobei der Winkel zwischen den Phenylliganden nur mit mittleren 116° gemessen wird. Die Ebenen der Aromaten sind an N(2) und N(3) um 86° , an N(1) um 81° gegeneinander verdreht, so daß eine möglichst geringe sterische Abstoßung erreicht wird.

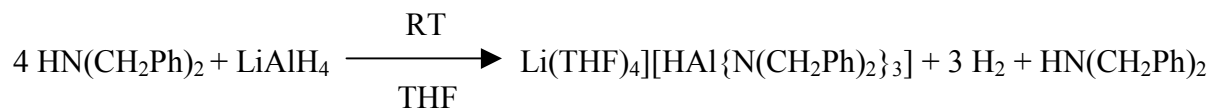
Abbildung 38: Molekülstruktur von **14**Tabelle 37: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **14**

Al(1)-H(1)	159(4)	Al(1)-N(2)	186,8(6)
Al(1)-N(1)	187,9(5)	Al(1)-N(3)	186,4(5)
N(1)-Al(1)-N(2)	109,2(2)	N(1)-Al(1)-N(3)	107,3(2)
N(2)-Al(1)-N(3)	108,9(2)	H(1)-Al(1)-N(1)	113(1)
H(1)-Al(1)-N(2)	109(1)	H(1)-Al(1)-N(3)	109(1)
Al(1)-N(1)-C(1)	122,8(4)	Al(1)-N(1)-C(2)	119,5(4)
Al(1)-N(2)-C(3)	119,0(4)	Al(1)-N(2)-C(4)	125,1(4)
Al(1)-N(3)-C(5)	125,5(4)	Al(1)-N(3)-C(6)	119,4(4)
C(1)-N(1)-C(2)	116,3(5)	C(3)-N(2)-C(4)	115,8(5)
C(5)-N(3)-C(6)	115,0(4)		

2.7 [Li(DME)₃][HAl{N(CH₂Ph)₂}₃] (15)

2.7.1 Darstellung und Eigenschaften

LiAlH₄ reagiert mit vier Äquivalenten Dibenzylamin analog zu Diphenylamin bei Raumtemperatur in THF-Lösung zum Monohydrido-Amidometallat:



Die Reaktion verläuft gleichfalls unter gut beobachtbarer Wasserstoffentwicklung und führt aus sterischen Gründen nicht zum homoleptischen Metallat, sondern bleibt auf der Stufe des trisubstituierten Produktes stehen. Beim Umsetzen beider Komponenten nimmt das Reaktionsgemisch zunächst eine kirschrote Färbung an, welche durch das intermediär gebildete, 1,3-Diphenyl-2-Azaallylanion $[\text{N(CHPh)}_2]^-$ hervorgerufen wird [104, 105]:

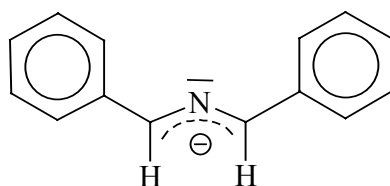
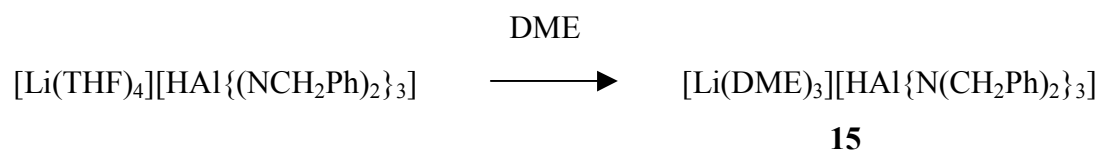


Abbildung 39: 1,3-Diphenyl-2-Azaallylanion (trans, trans-Isomer)

Schon geringe Anteile dieses Anions im Reaktionsgemisch führen zu einem kräftigen Rotton der Lösung, aus welcher das eigentliche Hydrido-Amidometallat allerdings als farbloser Feststoff ausfällt. Das aus THF kristallisierende Produkt eignet sich jedoch nicht für eine Einkristallstrukturanalyse, ganz im Gegensatz zu dem aus DME umkristallisierten, gleichfalls farblosen **15**:



Wie im Falle des Diphenylamins führt ein mehrstündiges Erhitzen der THF-Lösung zum Rückfluß nicht zum homoleptischen Amidometallat. Die Verbindung löst sich in unpolaren Solventien wie Alkanen oder Aromaten mäßig bis schlecht, in den Ethern THF und DME jedoch so gut, daß sie nur durch starkes Überschichten mit ⁿPentan und in der Kälte zur Kristallisation zu bringen ist. Verbindung **15** zeigt bereits ab 62°C thermische Zersetzungserscheinungen und ähnelt damit in ihrem Verhalten dem von **14**.

2.7.2 Infrarotspektroskopie

Im Spektrum tritt die Bande der Al-H-Absorption weniger klar hervor als in jenem der Verbindung **14**. Sie findet sich zwischen den Resonanzen der Ober- und Kombinationsschwingungen, sowie jener der C=C-Schwingungen des Aromaten als breite „Schulter“ bei 1675 cm^{-1} und damit rund 100 Wellenzahlen niedriger als in **14**. Die bei vergleichsweise geringerer Energie absorbierende Schwingung ließe eher auf eine verbrückende und damit schwächere AlH-Bindung schließen, die aber in der Struktur des Festkörpers nicht auftritt, sondern nur durch Verlust des DME-Liganden beim Trocknen der Probe in Einklang zu bringen ist. Weitere Charakteristika des Spektrums sind die Bandenlagen im FIR-Bereich. Den Absorptionen bei 432 cm^{-1} und 401 cm^{-1} werden die asymmetrische und symmetrische Streckschwingung $\nu_{\text{as}}\text{AlN}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{AlN}_3$ in Übereinstimmung mit dem etwas kürzeren Al-N-Atomabstand gegenüber **14** zugeordnet.

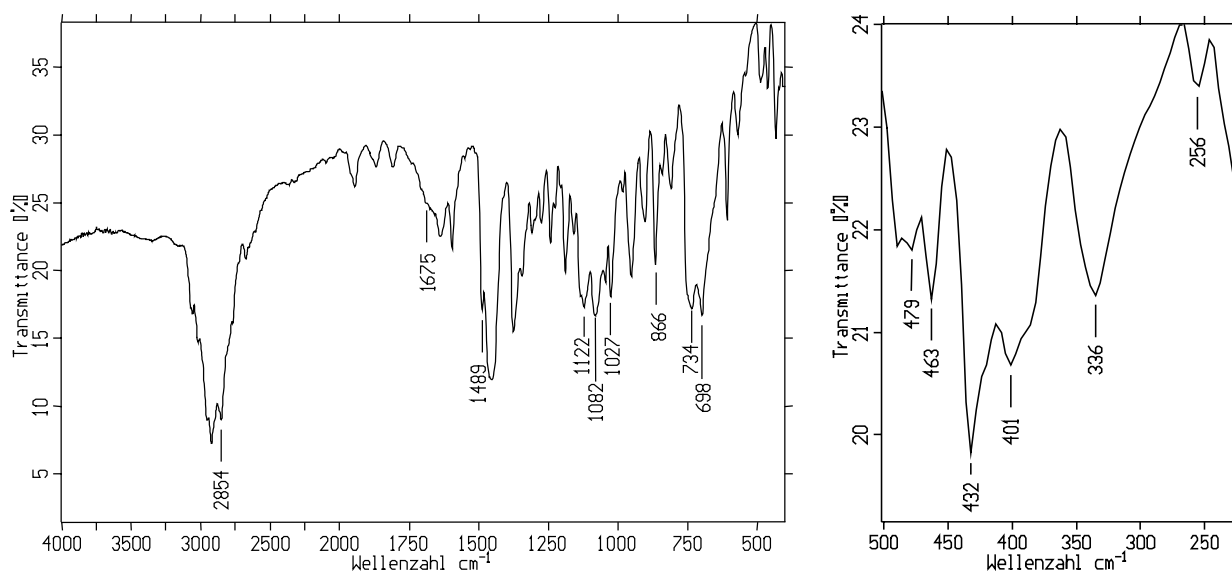


Abbildung 40: IR- und FIR-Spektrum von **15**

Tabelle 38: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **15** mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm^{-1}]	Intensität	Zuordnung
1675	sh, br	νAlH
1082	s	$\nu_{\text{as}}\text{COC}$ (DME)
1027	s	νCN
866	s	$\nu_{\text{s}}\text{COC}$ (DME)
432	m	$\nu_{\text{as}}\text{AlN}_3$
401	m	$\nu_{\text{s}}\text{AlN}_3$

2.7.3 NMR-Spektroskopie

Neben den zu erwartenden Signalen des koordinierenden Lösungsmittels und der aromatischen Protonen kann im ^1H -NMR-Spektrum die Resonanz des hydridischen Wasserstoffes am Aluminiumzentrum bei $\delta = 1,58$ ppm als schwaches, verbreitertes Singulett detektiert werden. Das ^{13}C -Spektrum weist keine Besonderheiten auf und läßt die Signale der benzylichen Kohlenstoffatome mit der geringsten Tieffeldverschiebung bei $\delta = 52,8$ ppm erkennen. Im ^{27}Al -Spektrum ruft die in THF gelöste Verbindung ein einzelnes, breites Signal bei $\delta = 120,5$ ppm hervor und liegt nahe der chemischen Verschiebung von 122,2 ppm, welche für das Hydrido-Amidometallat $\text{Li}[\text{HAl}(\text{NEt}_2)_3]$ gefunden wird [96].

2.7.4 Massenspektrometrie

15 weist wie schon **14** einen niedrigen Schmelzpunkt, aber wiederum nur geringe Flüchtigkeit auf, so daß im EI-MS-Spektrum als schwerstes Fragment lediglich Dibenzylamin detektiert wird.

Tabelle 39: Fragmente im Massenspektrum von **15** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
197	13	$[\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+$
196	12	$[\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+$
106	60	$[\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})]^+$
91	100	$(\text{C}_7\text{H}_7)^+$

2.7.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)

Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $\text{Pna}2_1$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. **15** liegt wie **14** als Ionenpaar vor, bei welchem das Li^+ -Kation durch Solvensmoleküle vom Anion getrennt wird. Das Alkalikation wird in der Verbindung durch drei DME-Moleküle solvatisiert und erreicht dadurch die für Lithiumionen seltenere KZ 6. Die Koordinationssphäre liegt gedoppelt vor, wobei die zweite positionelle Möglichkeit nicht richtig gefaßt werden kann. Im Hydridoaluminat-Anion wird das Aluminiumatom heteroleptisch, verzerrt tetraedrisch von drei Dibenzylamidoliganden und dem Wasserstoffatom H(1) umgeben; der mittlere Bindungswinkel zwischen allen Substituenten beträgt dabei $109,5^\circ$. Im Gegensatz zu **14** verhindert die unterschiedliche Anordnung der Benzylgruppen eine angenähert C_3 -symmetrische Gruppierung der Liganden um das Zentralmetall. Die Stickstoffatome sind durchschnittlich 183 pm vom Zentralmetall

entfernt, so daß die Al-N-Bindung um 4 pm gegenüber jener in **14** stark verkürzt ist, aber immer noch länger als in Amidoverbindungen mit KZ 3 gefunden wird. In den monomeren Trisamiden $\text{Al}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ und $\text{Al}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3$ betragen dabei die mittleren Längen der allesamt terminalen AlN-Bindungen 178 bzw. 180 pm [106, 107]. Ebenso wie in **14** liegt an den Stickstoffatomen eine sp^2 -Hybridisierung vor, wobei der Winkel zwischen den Methylenkohlenstoffen mit mittleren 111° etwas gestaucht ist. Der Hydridoligand ist 168 pm vom Zentralmetall entfernt und die Al-H-Bindung um 9 pm länger als in der tris-Diphenylamido-Verbindung **14**.

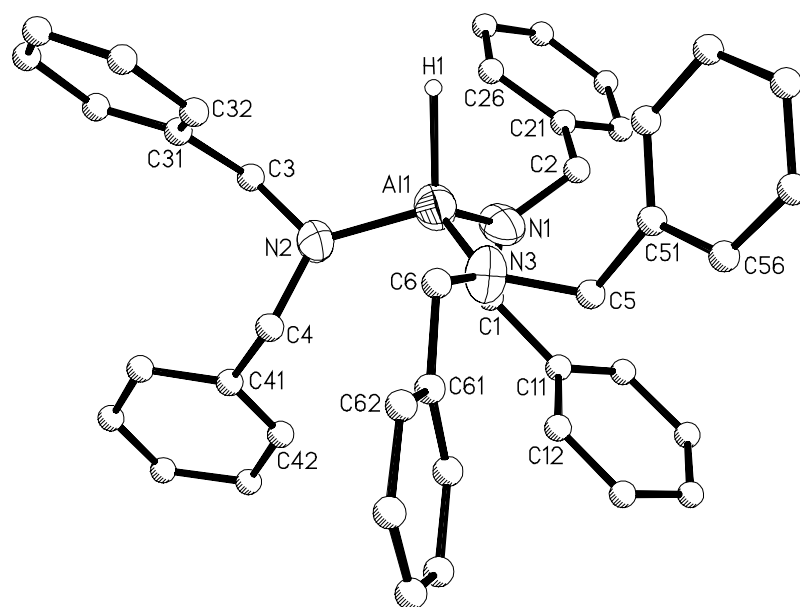


Abbildung 41: Molekülstruktur von **15**

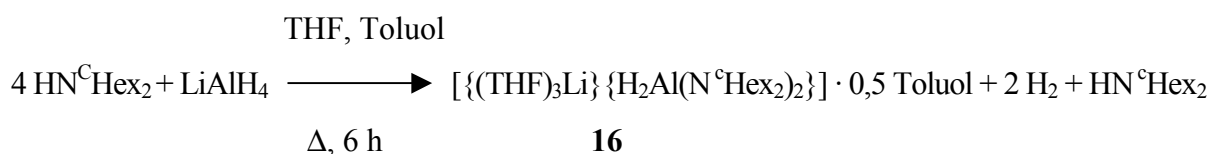
Tabelle 40: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **15**

Al(1)-H(1)	168(7)	Al(1)-N(2)	181,6(7)
Al(1)-N(1)	182,1(8)	Al(1)-N(3)	184,3(9)
N(1)-Al(1)-N(2)	114,6(4)	N(1)-Al(1)-N(3)	110,9(4)
N(2)-Al(1)-N(3)	106,9(4)	H(1)-Al(1)-N(1)	110(2)
H(2)-Al(1)-N(2)	105(3)	H(3)-Al(1)-N(3)	109(3)
Al(1)-N(1)-C(1)	124,6(6)	Al(1)-N(1)-C(2)	123,0(6)
Al(1)-N(2)-C(3)	120,1(6)	Al(1)-N(2)-C(4)	128,1(6)
Al(1)-N(3)-C(5)	122,4(6)	Al(1)-N(3)-C(6)	122,5(7)
C(1)-N(1)-C(2)	112,1(7)	C(3)-N(2)-C(4)	111,5(7)
C(5)-N(3)-C(6)	110,7(7)		

2.8 $[(\text{THF})_3\text{Li}]\{\text{H}_2\text{Al}(\text{N}^{\text{C}}\text{Hex}_2)_2\} \cdot 0,5\text{Toluol}$ (**16**)

2.8.1 Darstellung und Eigenschaften

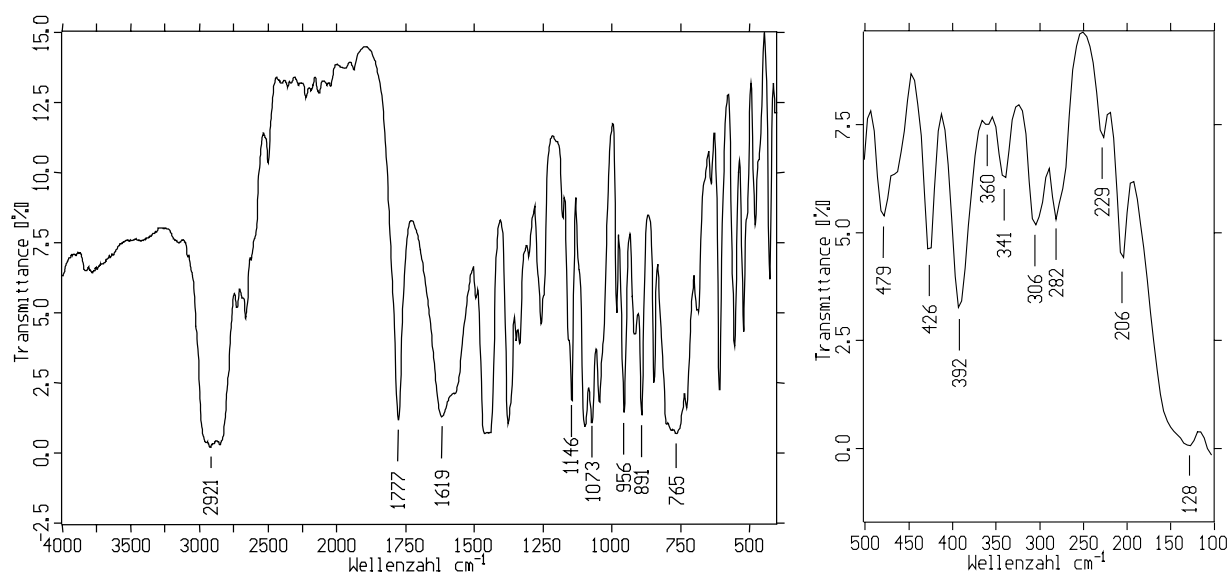
Als Amin mit besonders hohem sterischem Anspruch reagiert Dicyclohexylamin auch unter drastischen Bedingungen mit LiAlH_4 nur zum Dihydrido-Amidometallat **16**:



Auch nach mehrtägigem Rühren bei Raumtemperatur und längerem Erhitzen unter Rückfluß bildet sich nur das disubstituierte Produkt. Im Gegensatz zu den Umsetzungen der Amine Diphenylamin und Dibenzylamin mit dem komplexen Metallhydrid kann bei dieser Reaktion keine spontane Wasserstoffentwicklung beobachtet werden. Dieses Reaktionsverhalten steht im Einklang mit früheren Versuchen zur Darstellung von Hydrido-Amidometallaten aus LiAlH_4 und sekundären Aminen mit ausgewählt sperrigen Kohlenstoffsubstituenten [96-99], und Dicyclohexylamin kann in dieser Hinsicht mit den Aminen Diisopropylamin und Tetramethylpiperidin als vergleichbar betrachtet werden. Das Reaktionsprodukt der Umsetzung löst sich auffallend gut in kaltem THF und kristallisiert aus einer eingeeengten Toluol-Lösung erst nach Überschichten mit ⁿPentan und Lagerung im Eisschrank in Form großer, farbloser Plättchen. Im Gegensatz zu den aus Dibenzylamin und Diphenylamin gewonnenen Hydrido-Amidometallaten zersetzt sich **16** erst bei einer Temperatur über 250 °C und weist an feuchter Luft von allen dreien am raschesten Zersetzung auf.

2.8.2 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum gibt neben der Kristallstruktur den zweiten Hinweis darauf, daß in **16** zwei verschiedene AlH-Bindungen vorliegen: Die Resonanz einer terminalen AlH-Schwingung findet sich als scharfe, intensive Bande bei einer Wellenzahl von 1777 cm^{-1} , welche damit im gleichen Absorptionsbereich auftritt wie jene im Spektrum von **14**. Die zweite, verbrückende Al-H-Bindung äußert sich im Spektrum als kräftige Bande erwartungsgemäß in Regionen niedrigerer Wellenzahlen bei 1619 cm^{-1} , welche durch die C=C-Valenzschwingungsbande des Toluolmoleküles zusätzlich verbreitert ist. Im FIR-Bereich tritt die Resonanz der asymmetrischen Streckschwingung $\nu_{\text{as}}\text{AlN}_2$ durch die Bandenlage bei 426 cm^{-1} , und die der symmetrischen bei 392 cm^{-1} auf.

Abbildung 42: IR- und FIR-Spektrum von **16**Tabelle 41: IR- und FIR-Spektrum von **16** mit Zuordnungsvorschlägen

Wellenzahl [cm ⁻¹]	Intensität	Zuordnung
1777	vs	ν AlH
1619	vs, br	ν LiHAl
1073	vs	ν_{as} COC (THF)
765	vs, br	δ CH out-of-plane (Toluol)
426	m	ν_{as} AlN ₂
392	m	ν_{s} AlN ₂

2.8.3 NMR-Spektroskopie

Das Protonenresonanzspektrum läßt wie in **14** und **15** die Signale der hydridischen Wasserstoffatome bei geringer Tieffeldverschiebung mit $\delta = 0,52$ ppm als verbreitertes, schwaches Singulett erkennen. Die Protonen der Cyclohexylliganden verursachen allesamt schlecht aufgelöste Multipllettstrukturen. Als weniger komplex erweist sich das ¹³C-Spektrum, in welchem sämtliche Kohlenstoff-Resonanzen aller Liganden sowie die des nicht-kordinierenden Toluolmoleküles auftreten, ansonsten aber keine Besonderheiten aufweist. Das ²⁷Al-Spektrum zeigt ein breites Signal bei $\delta = 108,4$ ppm welches bei viel höherem Feld als in Li[H₂Al(NMe₂)₂] oder in Li[H₂Al(NEt₂)₂] erscheint, für welche eine chemische Verschiebung von 138,7 ppm bzw. 127,4 ppm bestimmt wurden [96, 97]. Der Wert korreliert aber besser mit dem für Li[H₂Al(NⁱPr₂)₂] gemessenen Betrag von 104,3 ppm, für welches allerdings keine gesicherte Struktur vorliegt [96].

2.8.4 Massenspektrometrie

Die Verbindung weist neben dem hohen Zersetzungspunkt eine geringe Flüchtigkeit auf und zeigt im EI-MS-Spektrum erwartungsgemäß keine schwereren Fragmente, sondern nur das freie Amin und ein kleineres Bruchstück, welches das Zentralmetall und Reste der Liganden beinhaltet.

Tabelle 42: Fragmente im Massenspektrum von **16** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
181	1	$(\text{HN}^c\text{Hex}_2)^+$
138	5	$[\text{AlN}_2(\text{C}_6\text{H}_{11})]^+$

2.8.5 Kristallstruktur (B. Neumüller)

16 kristallisiert tetragonal in der Raumgruppe, $P\bar{4}_2c$ mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle. Im Gegensatz zu **15** und **16** liegt die Verbindung als Kontaktionenpaar vor, in welchem das Li^+ -Gegenion neben drei koordinativen Sauerstoff-Bindungen zu THF-Molekülen noch einen Kontakt zu einem der beiden Hydridliganden am Anion ausbildet. Der Abstand $\text{Li}(1)\cdots\text{H}(1)$ wird zu 184(4) pm bestimmt und ist vergleichbar mit jenem in $[\{(\text{THF})\text{Li}\}\{\text{H}_2\text{AlN}(\text{H})\text{R}\}\{\text{HAl}[\text{N}(\text{H})\text{R}]_2(\text{NR})\}\{\text{Li}(\text{THF})_3\}]$ ($\text{R} = \text{DippNH}_2 = 2,6\text{-Diisopropylanilin}$), in welchem das von drei THF-Molekülen solvatisierte Li^+ -Ion einen zusätzlichen $\text{Li}\cdots\text{H}$ -Kontakt mit 183(3) pm Länge ausbildet [100]. Das Aluminiumatom wird von zwei Dicyclohexylamido- und zwei Hydridoliganden koordiniert und zeigt damit ein ähnliches Strukturmotiv wie $[\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}\}_2\text{AlH}_2\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2]$ [101]. Die Metallzentren sind in **16** über den $\text{Al-H}\cdots\text{Li}$ -Kontakt verknüpft und bilden über diese Brücke einen Winkel von 135° . $\text{Al}(1)$ weist zu den Amidoliganden Al-N -Bindungslängen von 181,6(4) pm und 183,3(4) pm auf, welche damit im Mittel jenen in **15** gleichkommen. Das zusätzlich H-Brücken ausbildende H-Atom $\text{H}(1)$ ist in der Länge der Bindung $\text{Al}(1)\text{-H}(1)$ mit 160(4) pm um 10% gegenüber dem Abstand $\text{Al}(1)\text{-H}(2)$ verkürzt, für welchen ein Wert von 171(4) pm gemessen wird. Die längere Bindung entspricht tendenziell eher einer verbrückenden Al-H -Bindung wie sie in $[\text{Me}_2\text{Al}(\mu_2\text{-H})]_2$ mit 168 pm gefunden wird [108]. Ein genauer Vergleich ist nur nach Erhalt von Neutronenbeugungsdaten möglich. Die Liganden nehmen in **16** untereinander über $\text{Al}(1)$ einen durchschnittlichen Winkel von 108° ein, wobei der geringe sterische Anspruch der H-Atome den Winkel zwischen gleichen Liganden auf über 118° streckt. Die stickstoffgebundenen Kohlenstoffatome der Cyclohexylreste bilden an $\text{N}(1)$ und $\text{N}(2)$ einen Winkel von 115° und sind mit jenen in der phenylischen Verbindung **14** identisch. Die Winkelsumme um die Stickstoffatome beträgt wie in **14** und **15** 120° , so daß diese als sp^2 -hybridisiert betrachtet werden können.

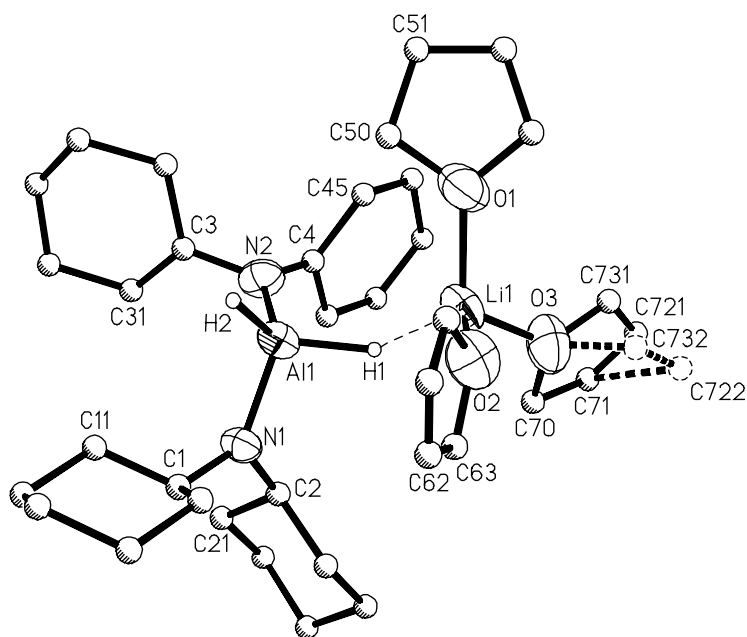


Abbildung 43: Molekülstruktur des Kontaktionspaares **16**

Tabelle 43: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **16**

Al(1)-H(1)	160(4)	Al(1)-H(2)	171(4)
Al(1)-N(1)	183,3(4)	Al(1)-N(2)	181,6(4)
Li(1)···H(1)	184(4)		
N(1)-Al(1)-N(2)	118,5(2)	N(1)-Al(1)-H(1)	104(2)
N(1)-Al(1)-H(2)	103(2)	N(2)-Al(1)-H(1)	102(2)
N(2)-Al(1)-H(2)	112(2)	H(1)-Al(1)-H(2)	118(2)
Li(1)···H(1)-Al(1)	135(3)	O(1)-Li(1)-O(2)	105,6(5)
O(1)-Li(1)-O(3)	112,3(6)	O(2)-Li(1)-O(3)	111,7(6)
Al(1)-N(1)-C(1)	129,4(4)	Al(1)-N(1)-C(2)	115,6(3)
Al(1)-N(2)-C(3)	116,2(5)	Al(1)-N(2)-C(4)	128,3(5)
C(1)-N(1)-C(2)	115,0(4)	C(3)-N(2)-C(4)	115,4(6)

2.9 Homoleptische Trisamide und Amidometallate aus Salzeliminierungsreaktionen.

2.9.1 Einleitung

Die gängigste Methode, ein homoleptisches Amidometallat der Gruppe 13 darzustellen besteht neben der Reaktion eines komplexen Hydrides oder Metallanes mit einem sekundären Amin in der Umsetzung der Elementhalogenide mit vier Äquivalenten eines Amids, welches vorzugsweise in Form seiner Alkalisalze, meist als Lithiumamid eingesetzt wird:



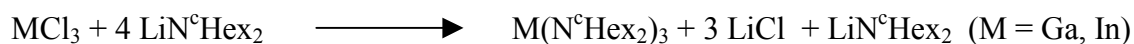
Für Reaktionen mit Aluminiumchlorid schränkt dessen geringerer Kationenradius die Reaktion mit sterisch wachsendem Anspruch des Amidoliganden ein so daß die Metallatbildung gegebenenfalls unter drastischen Reaktionsbedingungen erzwungen werden muß, bzw. nicht erreicht werden kann. Demgegenüber scheinen die größeren Ionenradien und die höher erreichbare KZ 6 der schwereren Homologen die Metathesereaktion zu begünstigen. In der Praxis erweist sich jedoch deren Umsetzung mit den reduzierend wirkenden Alkalamiden als problematisch, da insbesondere InCl_3 bei Reaktionen mit überschüssig eingesetztem Liganden zu fortschreitender Zersetzung zum amorphen Metall neigt, welches katalytisch beschleunigende Wirkung auf die Reduktion ausübt. Die Darstellung der Amidometallate der schwereren Erdmetalle erfolgt daher zweckmäßig mit ausgewählten, aber nach wie vor sterisch interessanten Liganden bei vorzugsweise niedriger Reaktionstemperatur, obwohl die Bildung der Tetrasubstitutionsprodukte sicherlich durch höhere Temperaturen begünstigt wird.

Von diesen Überlegungen ausgehend soll untersucht werden, ob sich aus den Elementtrichloriden von Aluminium, Gallium und Indium mit den leicht zugänglichen Lithiumamiden von Dibenzylamin und Dicyclohexylamin homoleptische Metallate mit interessanten Strukturelementen darstellen lassen, und ob sie anschließend ihre Eigenschaft als neuartiger Chelatligand unter Beweis stellen können.

2.10. Ga(N^cHex₂)₃ (**17**) und In(N^cHex₂)₃ (**18**)

2.10.1 Darstellung und Eigenschaften

Gallium(III)chlorid und Indium(III)chlorid reagieren mit vier Äquivalenten LiN^cHex₂ nicht zum homoleptischen Metallat, sondern bilden die monomeren, neutralen Trisamide M(N^cHex₂)₃ [M = Ga (**17**), M = In (**18**)].



Im Falle der Galliumverbindung führt auch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur nicht zur Anlagerung des vierten Liganden. Das Indiumamid läßt sich nur bei tiefen Temperaturen darstellen; eine Reaktion bei Raumtemperatur mit überschüssigem LiN^cHex₂ führt zur raschen Reduktion zu elementarem Indium. Die beiden synthetisierten Verbindungen gehören als Trisamide zu den seltenen Beispielen monomerer homoleptischer Trisamide der schwereren Erdmetalle. Die bislang einzigen kristallographisch gesicherten Strukturen monomerer und zugleich homoleptischer Trisamide sind die der Verbindungen M[N(SiMe₃)₂]₃ (M = Al [106], Ga [109], In [110], Tl [111]), sowie jene der Amide Al(NⁱPr₂)₃ [107] und In(tmp)₃ (tmp = tetramethylpiperidino) [112]. In Analogie zu den Alkoxiden führt wachsender sterischer Anspruch der Liganden zu einer Monomerisierung der Amide. Die Sperrigkeit der Cyclohexylliganden reicht offenbar aus, selbst beim größeren Indiumion eine Metallatbildung mit KZ 4 oder eine Dimerisierung zu verhindern. Erwartungsgemäß gelingt keine Umsetzung von AlCl₃ mit 4 Moläquivalenten LiN^cHex₂ zum Metallat, und sogar die Bildung eines neutralen Trisamids wird aus sterischen Gründen verhindert. Bei der Reaktion im Verhältnis 3:1 läßt sich nach Entfernen des Lösungsmittels nur ein viskoses, in fast allen gängigen Solventien lösliches Öl isolieren, aus dem unter vermindertem Druck freies Dicyclohexylamin abdestilliert werden kann. Das Galliumamid **17** kristallisiert aus einer eingeengten Toluollösung in Form farbloser, hydrolyseempfindlicher Nadeln, die sich sowohl in polaren als auch unpolaren Solventien lösen lassen. Das Indiumamid **18** kristallisiert aus THF-Lösungen in Form farbloser Blöcke, weist ein ähnliches Löslichkeitsverhalten wie **17** auf, zeigt aber auch unter Schutzgas bereits bei Raumtemperatur allmähliche Zersetzung und erwartungsgemäß eine höhere Empfindlichkeit gegenüber feuchter Luft. Der Schmelzpunkt von 127 °C für **17** und 97 °C für **18**, sowie das Löslichkeitsverhalten sprechen für den molekularen Charakter beider Verbindungen.

2.10.2 IR-Spektroskopie

Die sich erwartungsgemäß ähnlichen IR-Spektren von **17** und **18** zeigen im Bereich bis 600 cm^{-1} ein Abbild des freien Amins mit stärker ausgeprägten Signalen im Fingerprintbereich. Im FIR-Bereich treten die Resonanzen der Metall-Stickstoff-Valenzschwingung für **17** bei 378 cm^{-1} und für die Indiumverbindung **18** um 10 Wellenzahlen niedriger bei 368 cm^{-1} auf. In den gleichfalls monomeren, C_{3v} -symmetrischen Verbindungen $\text{Ga}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ [109] und $\text{In}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$ [110] werden für νGaN 388 und 375 cm^{-1} , sowie für νInN 379 und 360 cm^{-1} angegeben.

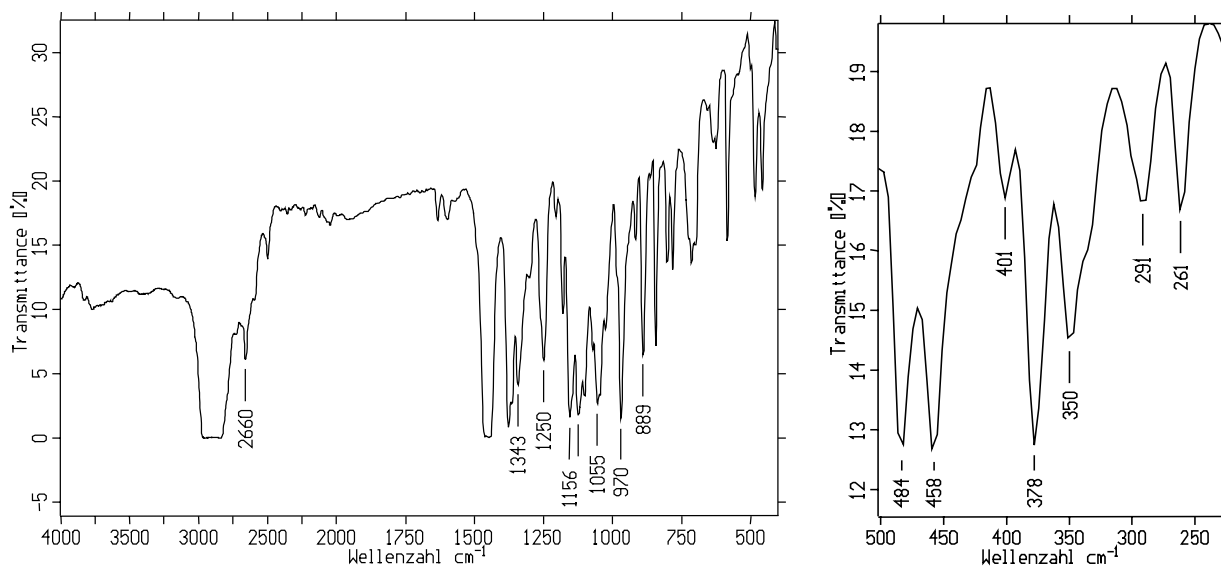


Abbildung 44: IR- und FIR-Spektrum von **17**

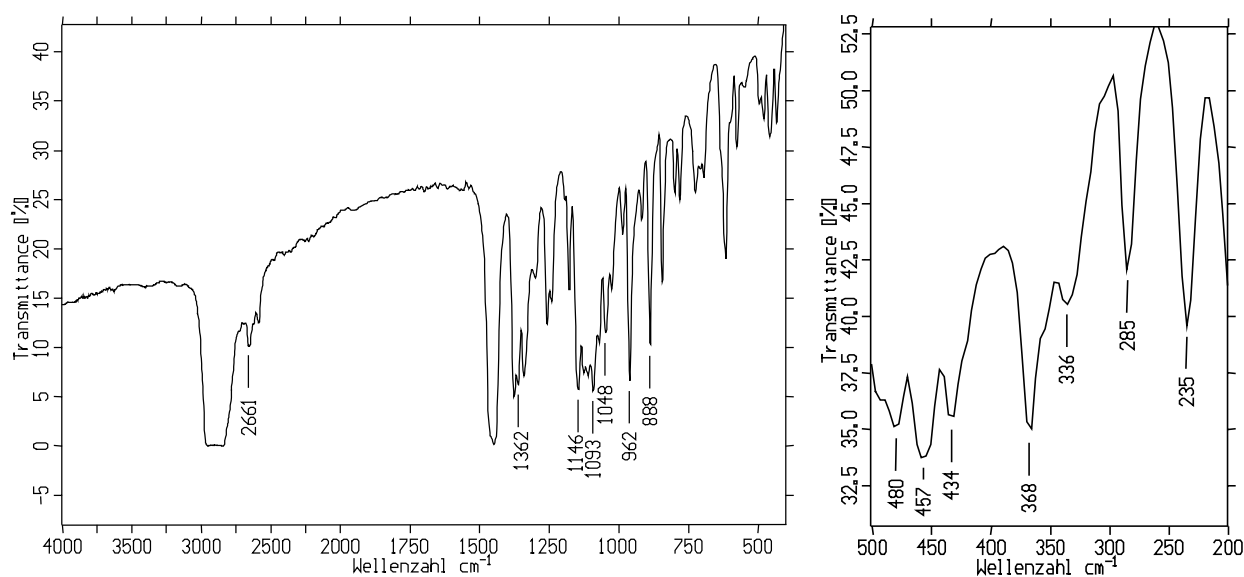


Abbildung 45: IR- und FIR-Spektrum von **18**

2.10.3 NMR-Spektroskopie

17 und **18** zeigen erwartungsgemäß fast identische ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, mit den komplexen Protonen-Signalsätzen des Cyclohexylrestes und den gut trennbaren Resonanzen der Ringkohlenstoffatome, die in der Indiumverbindung zu geringfügig tieferem Feld verschoben sind. Im wesentlichen geben die Spektren das Bild des freien Amins wieder und weisen somit keine Besonderheiten auf.

2.10.4 Massenspektrometrie

Im Massenspektrum von **18** finden sich keine Bruchstücke, die das Metall enthalten. Als interpretierbares Fragment finden sich nur das freie Amin und nachfolgend Abbauprodukte des Cyclohexylliganden. Demgegenüber fragmentiert die Galliumverbindung schrittweise vom Molekül zum ionisierten Metallkern und weist im Spektrum als massereichstes Bruchstück das um eine Amidogruppe leichtere Molekülpeak-Fragment $[\text{Ga}(\text{N}^{\text{c}}\text{Hex}_2)_2]^+$ bei $m/z = 429$ auf.

Tabelle 44: Fragmente im Massenspektrum von **17** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
429	45	$[\text{Ga}(\text{N}^{\text{c}}\text{Hex}_2)_2]^+$
347	1	$[\text{GaN}_2(\text{N}^{\text{c}}\text{Hex}_3)]^+$
248	100	$[\text{GaN}^{\text{c}}\text{Hex}_2]^+$
181	13	$[\text{HN}^{\text{c}}\text{Hex}_2]^+$
98	31	$[\text{HN}^{\text{c}}\text{Hex}]^+$
69	3	$(\text{Ga})^+$

2.9.7 Kristallstrukturen (B. Neumüller)

Beide Verbindungen liegen im triklinen Kristallsystem vor; **17** in der chiralen Raumgruppe $P1$, **18** in der Raumgruppe PT . Trotz identischen Strukturmotives verhalten sich **17** und **18** aufgrund anderer Zelldimensionen zueinander nicht isotyp. Die Zelldaten beider Verbindungen wurden durch IPDS-Untersuchung abgesichert. Beim Galliumamid beinhaltet die Elementarzelle zwei, bei der Indiumverbindung nur eine Formeleinheit. In beiden Fällen liegt als Strukturmotiv ein monomeres Trisamid ohne erkennbare Relation zu Nachbarmolekülen vor, so daß **17** und **18** zu den wenigen kristallographisch gesicherten homoleptischen Trisamiden der schweren Erdmetalle zählen, in welchen durch sperrige Liganden eine Dimerisierung über μ_2 -Verbrückung verhindert ist. Als zentrales Strukturelement liegt das von drei Dicyclohexylamido-Gruppen koordinierte Metall in einer

näherungsweise planaren Umgebung vor. Eine C_3 -symmetrische Anordnung wird dabei nur in der Galliumverbindung erreicht; im Indiumamid führt eine stark unterschiedliche Verkippung der Cyclohexylringe zum Symmetrieverlust. Vergleichbare Struktur motive finden sich in den monomeren Trisamiden $M[N(\text{SiMe}_3)_2]$ ($M = \text{Al, Ga, In, Tl}$) [106, 109-111] und $\text{Al}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_3$ [107]. Mit einer Winkelsumme von $359,4^\circ$ befindet sich das Galliumatom in einer planaren Koordinationssphäre, welches näherungsweise auch für die drei sp^2 -hybridisierten Stickstoffatome gilt, deren durchschnittliche Winkelsumme mit 358° bestimmt wird. Der sterische Anspruch der Cyclohexylringe führt zu einem gleichsinnigem Verkippen von $47 - 50^\circ$ aller Dibenzylamidogruppen gegen die aus dem Zentralmetall und den drei Stickstoffatomen gedachte Ebene $\text{Ga}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)\text{-N}(3)$. Das Indiumamid weist hinsichtlich der Bindungswinkel sowohl um das Zentralmetall als auch die koordinierenden Stickstoffatome Winkelsummen von jeweils 360° auf, so daß auch in diesem Fall Planarität um die einzelnen Atome vorliegt. Im Gegensatz zur Galliumverbindung sind die virtuellen Ebenen der Dicyclohexylamido-Gruppen mit Winkeln von $47 - 59^\circ$ stark unterschiedlich gegen die gedachte Ebene $\text{In}(1)\text{-N}(1)\text{-N}(2)\text{-N}(3)$ geneigt und führen daher zu einer niedrigeren Gesamtsymmetrie des Moleküls. Die Metall-Stickstoff-Bindungslängen werden im Galliumamid mit durchschnittlich 184 pm, in der Indiumverbindung mit gemittelten 204 pm gemessen. Die Bindungslänge in **17** liegt im Erwartungsbereich von Metall-Stickstoffbindungen nichtassoziierter Galliummono- und diamide, für welche $M\text{-N}$ -Abstände zwischen 183 und 192 pm angegeben werden [106]. In betragsmäßig ähnlichen Dimensionen zwischen 185 und 192 pm finden sich die Längen terminaler Ga-N -Bindungen in assoziierten Amidokomplexen [113]. Der $M\text{-N}$ -Atomabstand in **17** muß aber als verhältnismäßig kurz betrachtet werden, wenn mit dem bislang einzig kristallographisch erfaßten homoleptischen Galliumtrisamid $\text{Ga}[N(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [109] verglichen wird, in welchem der Metall-Stickstoffabstand mit 186 pm angegeben wird. Der für **17** bestimmte Wert liegt viel niedriger, als der nach der Summe der Kovalenzradien für Gallium und Stickstoff berechnete Betrag von 195 pm [114]. Werden ionische Effekte berücksichtigt, verringert sich die vorausgesagte Länge einer Gallium-Stickstoffbindung je nach empirischer Näherung auf 180 – 184 pm [115, 116], so daß auch in **17** entsprechende Wechselwirkungen vorherrschen müssen. Als alternative Begründung eines vergleichsweise kurzen Ga-N -Atomabstandes ließe sich auch ein π -Anteil an der Bindung postulieren, wogegen aber die starke Torsion der NR_2 -Gruppierung um das Zentralmetall spricht. Ganz ähnliche Überlegungen treffen auch für die Metall-Stickstoff-Bindung im Indiumamid **18** zu. Nach der Summe der Kovalenzradien sollte sich eine ungefähre In-N -Bindungslänge von 220 pm finden. Unter Berücksichtigung ionischer

Effekte reduziert sich dieser Betrag auf 196 – 210 pm [116], so daß der Atomabstand in **18** im Erwartungsbereich gefunden wird. Die mittlere Bindungslänge von 204 pm liegt nahe den Werten, die in den gut vergleichbaren, ebenfalls homoleptischen Trisamiden $\text{In}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ [110] mit 205 pm und $\text{In}(\text{tmp})_3$ (tmp = Tetramethylpiperidino) [112] mit 207 gemessen werden. Noch kürzere Atomabstände finden sich im dimeren $[\text{Mes}(\text{Cl})\text{InN}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ [117] mit mittleren 202 pm. In dieser Verbindung finden sich keine π -Bindungsanteile zwischen Metall und Stickstoffatomen, so daß der geringfügig höher gefundene Wert in **18** ebenfalls nicht durch derlei Anteile begründet ist.

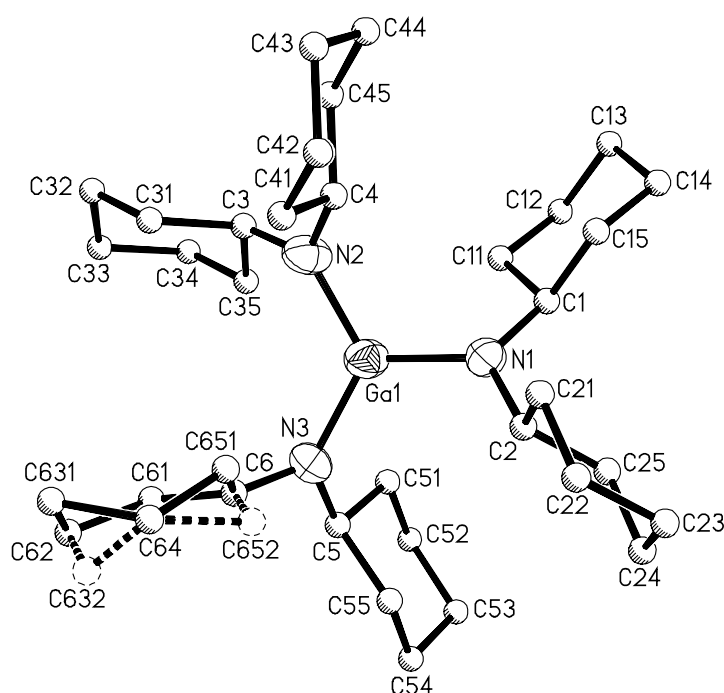


Abbildung 46: Molekülstruktur der monomeren Verbindung **17**

Tabelle 45: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **17**

Ga(1)-N(1) 185,5(6)		Ga(1)-N(2) 185,5(6)		Ga(1)-N(3) 185,(6)	
Ga(1)-N(1)-C(1)	126,5(7)	N(1)-Ga(1)-N(2)	117,5(3)		
Ga(1)-N(1)-C(2)	115,5(7)	N(1)-Ga(1)-N(3)	119,5(3)		
Ga(1)-N(2)-C(3)	125,2(7)	N(2)-Ga(1)-N(3)	122,4(3)		
Ga(1)-N(2)-C(4)	114,6(7)	C(1)-N(1)-C(2)	117,9(7)		
Ga(1)-N(3)-C(5)	124,4(7)	C(3)-N(2)-C(4)	120,2(7)		
Ga(1)-N(3)-C(6)	122,5(7)	C(5)-N(3)-C(6)	113,6(7)		

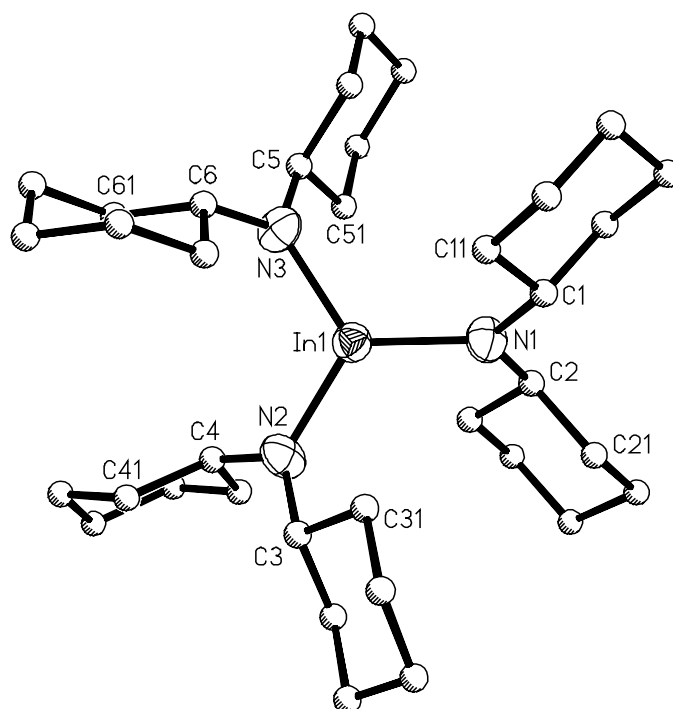


Abbildung 47: Molekülstruktur der monomeren Verbindung **18**

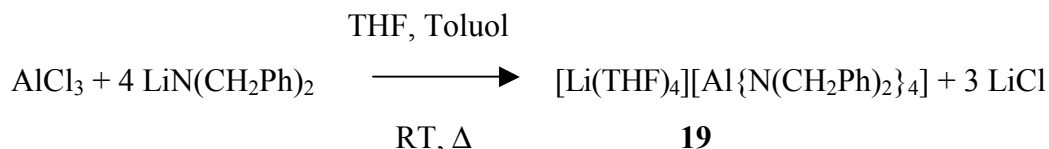
Tabelle 46: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **18**

In(1)-N(1)	204,4(5)	In(1)-N(2)	201,9(6)	In(1)-N(3)	204,2(5)
In(1)-N(1)-C(1)	121,5(5)	N(1)-In(1)-N(2)	122,3(2)		
In(1)-N(1)-C(2)	121,9(4)	N(1)-In(1)-N(3)	121,4(2)		
In(1)-N(2)-C(3)	124,6(4)	N(2)-In(1)-N(3)	116,3(2)		
In(1)-N(2)-C(4)	115,9(4)	C(1)-N(1)-C(2)	116,6(6)		
In(1)-N(3)-C(5)	121,8(5)	C(3)-N(2)-C(4)	119,4(6)		
In(1)-N(3)-C(6)	123,4(4)	C(5)-N(3)-C(6)	114,8(5)		

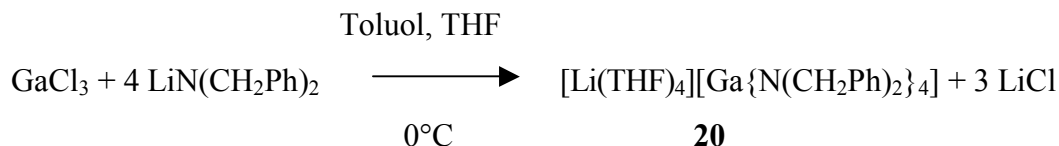
2.11 [Li(THF)₄][M{N(CH₂Ph)₂}₄] {M = Al (19), Ga (20), In (21)}

2.11.1 Darstellung und Eigenschaften

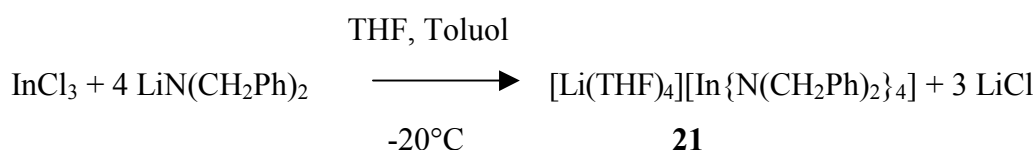
Die Chloride der Erdmetalle Aluminium, Gallium und Indium reagieren unter verschiedenen Reaktionsbedingungen mit vier Äquivalenten Lithiumdibenzylamid in einer Metathesereaktion allesamt zum homoleptischen Amidometallat [Li(THF)₄][M{N(CH₂Ph)₂}₄] (M = Al, Ga, In):



Die Aluminiumverbindung entsteht als farbloser, hydrolyseempfindlicher Feststoff nach Abtrennen des ausgefallenen Lithiumchlorids aus einem THF/Toluol-Gemisch. Als Lithiumsalz mit großen unpolaren Anteilen in den Dibenzylgruppen löst sich die Verbindung in aromatischen Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise aber in THF und weist einen thermisch hohen Zersetzungspunkt auf.



Die Galliumverbindung kristallisiert ebenfalls als farbloser Festkörper, nachdem das in Toluol bereitete Gemisch mit wenig THF versetzt wird. Die nadelförmigen Kristalle weisen hinsichtlich thermischer Stabilität sowie Hydrolyse- und Löslichkeitsverhalten ähnliche Eigenschaften wie die homologe Aluminiumverbindung auf. Die Reaktionslösung ist beim Erhitzen unter Rückfluß oder längerem Rühren bei Raumtemperatur instabil, so daß sich metallisches, amorphes Gallium bildet.



Die Reaktion von vier Äquivalenten Amid mit Indiumchlorid gelingt in THF bislang nur bei tiefen Temperaturen und rascher Aufarbeitung des Ansatzes. Die gleichfalls farblosen

Kristalle der Verbindung sind stark hydrolyseempfindlich und zersetzen sich leicht zu metallischem Indium. Reaktionsgemische aus ein oder zwei Moläquivalenten Amid mit Indiumchlorid bilden gelbe bis orangegelbe Öle und sind bei RT wochenlang unzersetzt lägerfähig, während bei drei eingesetzten Äquivalenten an Lithiumdibenzylamid innerhalb eines Tages der Abbau des Gemisches zum Metall stattfindet. Allen drei Reaktionen zur Bildung des Metallates gemein ist die starke Farbigkeit der Reaktionslösung, welche durch das Auftreten des Azaallylanions $[N(CHPh)_2]^-$ hervorgerufen wird. Das in THF-Lösungen tiefrote Ion bildet sich in geringen Mengen aus dem eingesetzten, blaßroten Lithiumdibenzylamid über einen Eliminierungsprozeß der benzyliischen Wasserstoffatome [105], nimmt aber an der Umsetzung zum homoleptischen Amidometallat nicht teil, so daß dessen Salze allenfalls durch Spuren blaßrot bis gelblich erscheinen.

2.11.2 IR-Spektroskopie

Die Spektren der drei Amidometallate sind sich erwartungsgemäß ähnlich und zeigen bis 700 cm^{-1} in guter Übereinstimmung die IR-Absorptionen des aromatischen Liganden sowie der Kationen-solvatisierenden THF-Moleküle. Für die Aluminiumverbindung **18** kann auch direkt mit der verwandten Hydridoverbindung **15** verglichen werden, die sich im angeführten Bereich nur durch die Absorptionen des koordinierenden Lösungsmittels unterscheidet. Bei Wellenzahlen unter 700 cm^{-1} treten signifikante Unterschiede hervor, die durch das jeweilige Zentralmetall hervorgerufen werden. Das homoleptische Aluminiummetallat weist drei starke Banden bei 674 , 604 und 564 cm^{-1} auf, die als AlN-Deformationsschwingungen interpretiert werden können. Beträgsmäßig vergleichbare Werte finden sich für das gleichfalls homoleptische Aluminiummetallat $[LiAl\{NHMe\}_4]$ [118], in welchem Resonanzen zwischen 696 und 505 cm^{-1} als AlN-Valenzschwingungen gedeutet und durch Abweichung von der Tetraedersymmetrie begründet werden. Starke bis mittelstarke Absorptionen bei ähnlichen Wellenzahlen weist das Spektrum der Galliumverbindung **20** bei 649 , 600 cm^{-1} und 531 cm^{-1} sowie das von **21** bei 638 , 599 und 519 cm^{-1} auf. Im FIR kann in **19** die symmetrische AlN_4 -Streckschwingung bei 422 cm^{-1} gefunden werden. Für **20** und **21** ist diese Bande zu einer Schulter bei 416 bzw. 408 cm^{-1} verbreitert, da bei etwas geringerer Wellenzahl auch die LiO-Gerüstschwingungen absorbieren.

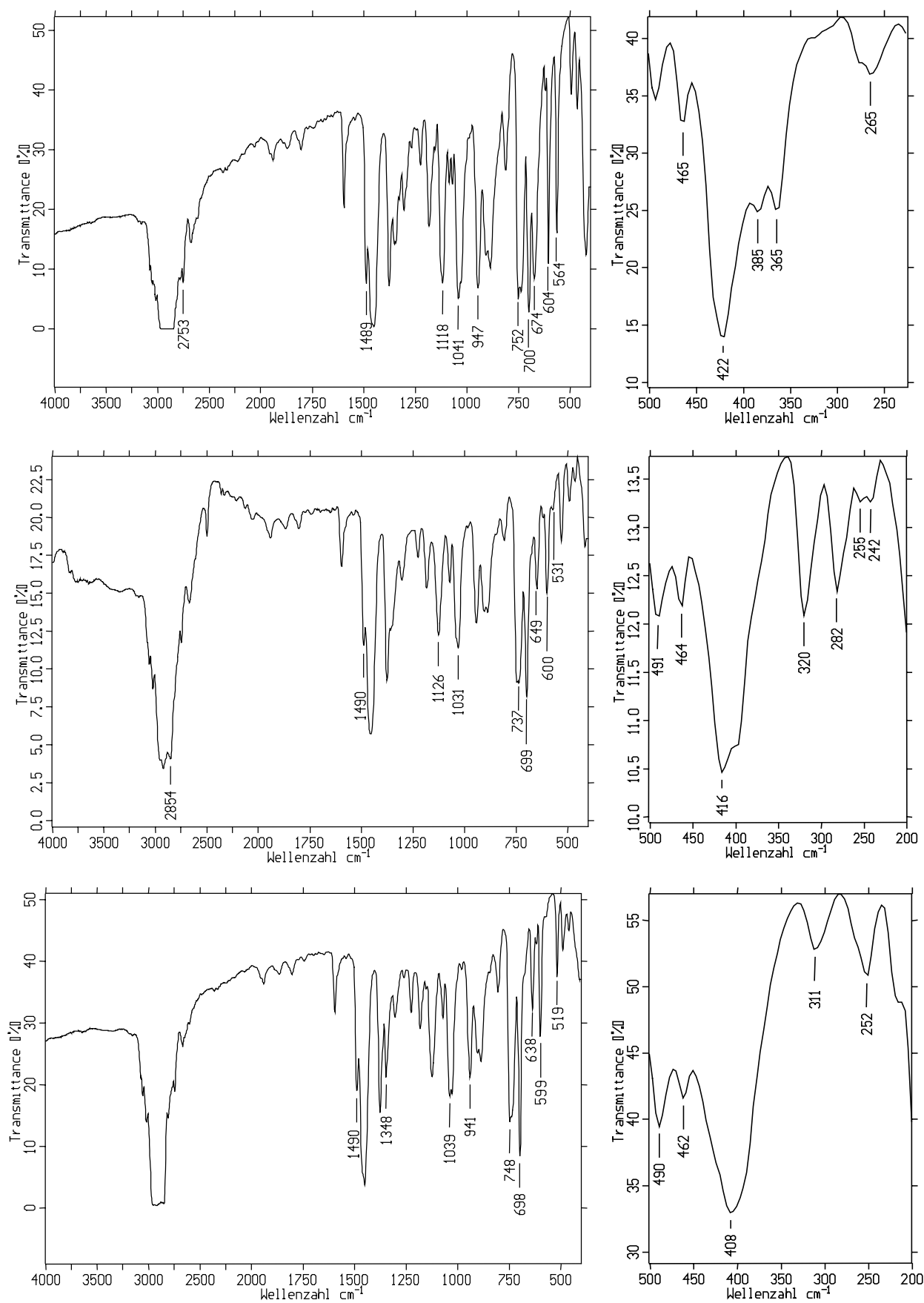


Abbildung 48: IR- und FIR-Spektren von 19, 20 und 21 (von oben nach unten)

Tabelle 47: Charakteristische IR- und FIR-Absorptionen von **19**, **20** und **21** mit Zuordnungsvorschlägen

19	20	21	Zuordnung
1041 vs	1031 s	1039 s	ν CO (THF)
674 s	649 m	631 m	δ MN
604 s	600 m	597 m	δ MN
564 s	531 m	517 m	δ MN
422 s, br	416 s, br	408 m, br	ν MN ₄ ,
385 m			ν LiO ₄
365 m			ν LiO ₄

2.11.3 NMR-Spektroskopie

Die Protonenspektren der drei in THF-d₈ aufgenommenen Verbindungen unterscheiden sich nur minimal in den chemischen Verschiebungen der Signale mit erwartungsgemäß identischen Linienmustern. Das charakteristische Singulettsignal der benzyllischen Protonen bei $\delta = 4,03$ ppm belegt, daß in THF keine Gleichgewichtseinstellung zwischen Dibenzylamid- und Azaallylanion eintritt, für welches eine Resonanz im aromatischen Bereich der NMR-Skala zu erwarten wäre [105]. Die metallischen Zentren bewirken dabei im Vergleich zum dimeren $[(\text{PhCH}_2)_2\text{NLi}(\text{THF})]_2$ keine signifikante Signalverschiebung, für dessen benzyllische Protonen ein Signal bei $\delta = 3,97$ ppm angegeben wird [105]. Ein gegenteiliger Effekt wird im ^{13}C -Spektrum für die benzyllischen Kohlenstoffatome beobachtet, die in den Metallaten ein Signal im Bereich $\delta = 54$ ppm, im Lithiumamid aber bei 62 ppm erzeugen. Der ^{27}Al -Kern des Aluminiummetallates ergibt im Spektrum ein Singulett bei $\delta = 104,7$ ppm, welches damit gegenüber jenem im Hydridoaluminat **15** um 16 ppm niedriger erscheint und vergleichbar mit dem homoleptischen Metallat $[(\text{THF})_2\text{Li}]\{\text{Al}(\text{NC}_5\text{H}_{10})_4\}$ [119] ist, für das eine chemische Verschiebung von 104,2 ppm angegeben wird.

2.11.4 Massenspektrometrie

Von den drei Amidometallaten **19**, **20** und **21** zeigt nur die Aluminiumverbindung eine stärkere Fragmentierung, in welcher Abbauprodukte des Anions und lithiumhaltige Bruchstücke desgleichen zu finden sind. Als massereichstes Element tritt bei $m/z = 530$ das Radikalkation $[\text{LiAl}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph}) - \text{H}]^+$ auf. Für **20** kann bei $m/z = 466$ als

schwerstes Fragment das gleichfalls lithiumhaltige Bruchstück $[\text{LiGa}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2 - 2\text{H}]^+$ detektiert werden. Als weiteres werden, wie auch im gesamten Spektrum von **21**, nur der Amidoligand und seine Abbauprodukte registriert.

Tabelle 48: Fragmente im Massenspektrum von **19** mit Zuordnungsvorschlägen

m/z	relative Intensität [%]	Fragment
530	1	$[\text{LiAl}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph}) - \text{H}]^+$
426	6	$[\text{LiAl}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2]^+$
417	2	$[\text{Al}\{\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2 - 2\text{H}]^+$
333	5	$[\text{LiAlN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph}) - 2\text{H}]^+$
222	6	$[\text{AlN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2 - \text{H}]^+$
196	6	$[\text{N}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+$
106	63	$[\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})]^+$
91	100	$(\text{C}_7\text{H}_7)^+$

2.11.5 Kristallstrukturen (B. Neumüller)

Die untereinander isotypen Verbindungen **19**, **20** und **21** kristallisieren monoklin in der zentrosymmetrischen Raumgruppe Cc. In jeder Elementarzelle sind vier Formeleinheiten enthalten, die aus verzerrt tetraedrisch koordinierten Anionen und ebenso umgebenen Kationen gebildet werden. In allen drei Verbindungen finden sich Metallatanion und Lithiumgegenion als getrennte Ionenpaare, wobei letzteres durch vier THF-Moleküle solvatisiert vom Anion separiert vorliegt. Diese eher selten auftretende Bindungssituation findet sich bei einer vergleichbaren Gruppe-13/15-Verknüpfung in den Metallaten $[\text{Li}(\text{THF})_4\{\text{M}(\text{PPh}_2)_4\}]$ (M = Ga, In) und $[\text{Li}(\text{THF})_4\{\text{M}(\text{AsPh}_2)_4\}]$ (M = Ga) [120]. In **19** – **21** werden alle Zentralatome tetraedrisch koordiniert und weisen erwartungsgemäß einen Bindungswinkel von $109,5^\circ$ zwischen den vier Dibenzylamidoliganden auf. An den Stickstoffzentren wird annähernd eine Winkelsumme von 360° erreicht, wobei analog zu den Hydridverbindungen aus sterischen Gründen ein etwas kleinerer Durchschnittswinkel als 120° zwischen den Methylenkohlenstoffatomen um jedes Stickstoffzentrum gemessen wird. Innerhalb der Reihe nimmt der Metall-Stickstoff-Abstand gemäß der Kationengröße des Zentralmetalles von durchschnittlich 185 pm im Aluminat über 191 pm in der Galliumverbindung auf 210 pm im Indiummetallat zu. Die Kontakte weisen die für KZ 4 charakteristischen Längen terminaler Metall-Stickstoff-Bindungen auf, wie sie beispielsweise

Tabelle 49: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **19**

Al(1)-N(1)	184,7(3)	Li(1)-O(1)	192,5(9)
Al(1)-N(2)	184,9(3)	Li(1)-O(2)	194(1)
Al(1)-N(3)	185,3(3)	Li(1)-O(3)	191(1)
Al(1)-N(4)	185,4(3)	Li(1)-O(4)	190(1)
Al(1)-N(1)-C(1)	119,9(3)	N(1)-Al(1)-N(3)	109,1(3)
Al(1)-N(1)-C(2)	125,2(4)	N(1)-Al(1)-N(4)	110,4(2)
Al(1)-N(2)-C(3)	125,8(3)	N(2)-Al(1)-N(3)	109,7(2)
Al(1)-N(2)-C(4)	120,6(2)	N(2)-Al(1)-N(4)	108,6(3)
Al(1)-N(3)-C(5)	120,5(3)	N(3)-Al(1)-N(4)	109,5(2)
Al(1)-N(3)-C(6)	126,0(3)	C(1)-N(1)-C(2)	110,8(2)
Al(1)-N(4)-C(7)	122,9(3)	C(3)-N(2)-C(4)	111,6(4)
Al(1)-N(4)-C(8)	124,1(4)	C(5)-N(3)-C(6)	110,8(4)
N(1)-Al(1)-N(2)	109,5(7)	C(7)-N(4)-C(8)	111,6(3)

Tabelle 50: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **20**

Ga(1)-N(1)	189,8(6)	Li(1)-O(1)	196(2)
Ga(1)-N(2)	192,0(7)	Li(1)-O(2)	192(2)
Ga(1)-N(3)	192,7(8)	Li(1)-O(3)	187(7)
Ga(1)-N(4)	189,3(7)	Li(1)-O(4)	200(2)
Ga(1)-N(1)-C(1)	123(1)	N(1)-Ga(1)-N(3)	110,5(6)
Ga(1)-N(1)-C(2)	120,3(8)	N(1)-Ga(1)-N(4)	109,4(5)
Ga(1)-N(2)-C(3)	123(1)	N(2)-Ga(1)-N(3)	108,4(6)
Ga(1)-N(2)-C(4)	119,0(8)	N(2)-Ga(1)-N(4)	109,9(7)
Ga(1)-N(3)-C(5)	123,9(9)	N(3)-Ga(1)-N(4)	109,1(9)
Ga(1)-N(3)-C(6)	118,2(5)	C(1)-N(1)-C(2)	111,3(7)
Ga(1)-N(4)-C(7)	121,0(7)	C(3)-N(2)-C(4)	114(1)
Ga(1)-N(4)-C(8)	123(1)	C(5)-N(3)-C(6)	115(1)
N(1)-Ga(1)-N(2)	109,5(9)	C(7)-N(4)-C(8)	112,9(9)

Tabelle 51: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in **21**

In(1)-N(1)	211,9(5)	Li(1)-O(1)	195(1)
In(1)-N(2)	209,9(5)	Li(1)-O(2)	187(2)
In(1)-N(3)	209,7(5)	Li(1)-O(3)	194(2)
In(1)-N(4)	207,9(4)	Li(1)-O(4)	194(2)
In(1)-N(1)-C(1)	118,7(3)	N(1)-In(1)-N(3)	108,8(2)
In(1)-N(1)-C(2)	121,3(3)	N(1)-In(1)-N(4)	109,1(2)
In(1)-N(2)-C(3)	123,8(3)	N(2)-In(1)-N(3)	111,5(2)
In(1)-N(2)-C(4)	119,0(3)	N(2)-In(1)-N(4)	107,4(2)
In(1)-N(3)-C(5)	121,7(3)	N(3)-In(1)-N(4)	108,7(2)
In(1)-N(3)-C(6)	124,2(3)	C(1)-N(1)-C(2)	112,4(4)
In(1)-N(4)-C(7)	121,3(3)	C(3)-N(2)-C(4)	114,8(4)
In(1)-N(4)-C(8)	122,1(3)	C(5)-N(3)-C(6)	110,7(3)
N(1)-In(1)-N(2)	111,3(2)	C(7)-N(4)-C(8)	113,9(4)

2.12 Zusammenfassung des zweiten Kapitels

Amidoverbindungen der 13. Gruppe lassen sich analog zu Alkoxiden mit mehreren unterschiedlichen Methoden gewinnen. Der im Vergleich zum Alkoxoliganden größere Raumbedarf einer Amidogruppierung bewirkt in diesen Darstellungen jedoch häufig eine geringere Reaktivität und eine zumeist niedrigere Assoziation der Produkte.

Die Trihalogenide von Gallium und Indium reagieren mit den freien Aminen Diisopropylamin und Dibenzylamin zu den stabilen Addukten **12** und **13**. In der Galliumverbindung wird über Wasserstoffbrücken eine Dimerisierung erreicht, die im indiumhaltigen Addukt **13** aufgrund der Abschirmung durch die gerichteten Benzyliliganden nicht gegeben ist.

In Reaktionen von mindestens vier Moläquivalenten Amin mit LiAlH_4 -Lösungen bilden sich die monomeren Amido-Hydridoaluminate **14**, **15** und **16**, deren Strukturen kristallographisch erstmals erfaßt wurden. **14** und **15** liegen als solvens-separierte Ionenpaare, **16** als Kontaktionenpaar mit $\text{Al-H}\cdots\text{Li}$ -Brücke vor. Dem sterischen Anspruch folgend bildet die Reaktion von Dicyclohexylamin mit dem komplexen Hydrid auch unter Rückflußbedingungen in Toluol nur das Dihydridoamidometallat **16**. Im Vergleich mit Alkoholen reagieren die sterisch erfüllteren Amine mit LiAlH_4 erwartungsgemäß langsamer, und in der letztendlich zum homoleptischen Amidometallat führenden Gleichgewichtsreaktion sind gebildete Zwischenstufen von Edukt und Produkt günstiger zu trennen. In der Reaktivität unterscheiden sich die eingesetzten Amine deutlich voneinander:



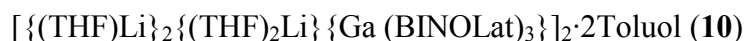
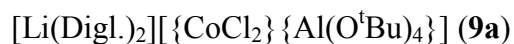
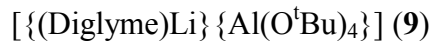
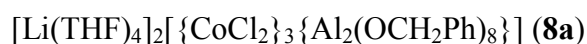
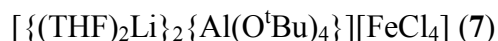
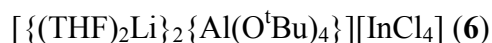
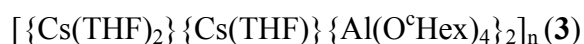
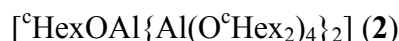
LiAlH_4 setzt sich mit Dibenzylamin und Diphenylamin zwar rascher zu den Hydridoamidometallaten **14** und **15** um, doch können aus den THF- oder DME-haltigen Reaktionslösungen auch unter Rückflußbedingungen keine homoleptischen Amidometallate isoliert werden.

In einer klassischen Metathese reagieren Gallium- bzw. Indiumchlorid auch mit vier Äquivalenten Lithiumdicyclohexylamid nur zu den Trisamiden **17** und **18**. Der Versuch einer Metallatbildung scheitert am sterischen Anspruch des Dicyclohexylamido-Liganden, welcher auch die Bildung eines Aluminiumtrisamids verhindert. Die monomer und mit einem propellerartigen Aussehen vorliegenden, aber nicht isotypen Verbindungen sind seltene Beispiele, in denen die Assoziation eines homoleptischen Amids durch den Liganden unterbunden werden kann.

Der Dibenzylamidoligand bewirkt in einer Reaktion von vier Äquivalenten Lithiumdibenzylamid mit den Elementtrihalogeniden von Aluminium, Gallium und Indium die Bildung der homoleptischen Amidometallate **19**, **20** und **21**. Die erstmals kristallographisch erfaßten Verbindungen sind untereinander isotyp und weisen für das Zentralmetall tetraedrische Koordination auf. Als auffällig erweist sich in den Darstellung die starke Rotfärbung der Reaktionslösung, welche durch das intermediär gebildete 1,3-Diphenyl-2-azallylanion hervorgerufen wird, welches sich aber in keinem der Produkte **19** – **21** wiederfindet. Für die Aluminiumverbindung **19** scheint sich eine Darstellung in größerer Menge für geplante Reaktionen mit Übergangsmetallhalogeniden als vorteilhaft zu erweisen. Die Gallium- und Indiumhomologen **20** und **21** sind sehr redoxempfindlich und eignen sich daher nur bedingt für weitere Umsetzungen. In ersten Versuchen hat noch kein d-Block-Halogenid mit **19** zu einer isolierbaren heterometallischen Verbindung reagiert, doch scheint das Metallat als solches in Umsetzungen stabil zu bleiben.

III Schlußbemerkung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war die Darstellung homoleptisch koordinierter Metallate der 13. Gruppe im Hinblick auf ihre Eignung als mögliche Chelatliganden für Metallkationen. Stickstoff- und sauerstoffhaltige Liganden sollen dabei als Bindeglied zwischen Erd- und Übergangsmetallen wirken. In 23 Kristallstrukturen sind die Ergebnisse der Bemühungen um neue Gruppe 13/15- und 13/16-Verknüpfungen dokumentiert:



Eine Metallatbildung mit homoleptischen Liganden wird bei den Alkoxoverbindungen nur in den Verbindungen **3**, **8** und **9**, sowie in **10** und **11** verwirklicht. Als einzige stickstoffhaltige Verbindungen mit homoleptischer Koordination der Erdmetalle sind die Strukturen **19**, **20** und **21** zu nennen. Erwartungsgemäß ist das leichtere Erdmetall in einer größeren Zahl an Verbindungen vertreten, da sich die für Aluminiummetallate als vorteilhaft erwiesenen Synthesen nicht beliebig auf die schwereren Homologen übertragen lassen. Metathesereaktionen eignen sich für alle Erdmetalle zum Aufbau anionischer Komplexe. Der kleinere Kationenradius des Aluminiums schränkt dabei stark die Ligandenauswahl ein. Die Halogenide der schwereren Erdmetalle weisen gegenüber basischen Liganden eine geringere Lewis-Acidität auf und werden durch diese gegebenenfalls zu den Elementen reduziert. Die Metallatdarstellung durch Reaktion eines sekundären Alkohols oder Amins mit LiAlH_4 eignet sich vornehmlich für die Sauerstoffverbindungen, da Amine bei gleichem Alkylrest in ihrer Reaktivität zu stark eingeschränkt sind. Ein reizvolles Themengebiet bietet sich in entsprechenden Synthesen mit komplexen Metallhydriden von Gallium und Indium, obgleich mit deren leichter Zersetzbarkeit neue Schwierigkeiten einhergehen. Aus sterischen Gründen ist der Metallatbildung offensichtlich eine natürliche Grenze gesetzt, die es in der Wahl des Zentralmetalles und Variation des Liganden auszuloten gilt. In vielen Fällen hat sich gezeigt, daß sterisch interessante Liganden und vorteilhafte Synthese der anionischen Komplexe einander widersprechen. Die in größerem Labormaßstab dargestellten Metallate **8**, **9** und **19** konnten sich bislang noch nicht durch chelatisierende Eigenschaften des Komplexanions auszeichnen. Als mögliche Ursache ist dabei weniger die Sperrigkeit der Liganden in Betracht zu ziehen, als der blockierende Einfluß der Lithiumgegenionen, welche in den gewählten Reaktionsbedingungen geringe Tendenz zur Salzbildung zeigen.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen weiterhin Anhaltspunkte für entsprechend homoleptische Verknüpfungen der Erdmetalle mit den schwereren Homologen der Gruppen 15 und 16 geben. Die auf diesem Gebiet noch weitgehend unerforschte Chemie stellt ein interessantes Aufgabenfeld dar. Größere Kovalenzradien und damit eine erweiterte Auswahl an sterisch herausfordernden Substituenten bieten zusammen mit der Variation des Zentralmetalles und der Gegenionen umfangreiche Kombinationsmöglichkeiten. Ein Erforschen dieser faszinierenden und facettenreichen Möglichkeiten sollte Ziel weiterer Untersuchungen sein.

IV Experimenteller Teil

1 Arbeitstechnik, Inertgas und Glasgeräte

Die durchgeführten Synthesen erfordern aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanzen den Einsatz von Standard-Schlenk-Techniken. Als Inertgas dient Argon 4.8 (Fa. Messer-Griesheim), welches ohne weitere Reinigung oder Trocknung über Glasleitungen direkt zu den verwendeten Apparaturen geleitet wird. Diese werden vor Gebrauch im Vakuum ausgeheizt und nachfolgend mit dem Schutzgas befüllt. Das Vakuum wird mit einer Drehschieberölpumpe (Leybold-Heraeus D4B) erzeugt, Enddruck $< 10^{-3}$ mbar. Alle Glasgeräte werden zur Reinigung zunächst mit ethanolischer KOH-Lösung behandelt, anschließend mit halbkonzentrierter Salpetersäure basen- und im Anschluß mit deionisiertem Wasser säurefrei gewaschen und nachfolgend getrocknet.

2 Spektroskopische und analytische Methoden

2.1 Einkristallstrukturanalysen

Für die röntgenographischen Untersuchungen standen ein IPDS-Flächendetektorsystem (Fa. STOE, Darmstadt) und ein Vierkreisdiffraktometer (CAD4, Fa. Enraf Nonius, Dordrecht; Siemens P4) zur Verfügung.

2.2 IR-Spektroskopie

IR-Spektren werden als Nujol-Verreibungen zwischen Cäsiumiodidplatten ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) bzw. Polyethylenplatten ($500 - 100 \text{ cm}^{-1}$) an einem IR-Spektrometer IFS 88 FT der Firma Bruker aufgenommen. Das Nujol wurde entgast und über Molekularsieb 5 \AA aufbewahrt.

2.3 NMR-Spektroskopie

Die Proben wurden unter Argon abgefüllt und die NMR-Rohre unter Kühlung und vermindertem Druck abgeschmolzen. Zur Aufnahme der Spektren standen die Bruker-Geräte ARX 200 und AM 400 zur Verfügung. Für die Messung der ^{27}Al -Spektren wurde $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3+}$ als externer Standard mit $\delta = 0 \text{ ppm}$ gewählt. Standard für ^1H -, ^{13}C -Spektren: Me_4Si .

2.4 Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem Varian-Gerät CH 7 durch Elektronenstoßionisation bei 70 eV registriert. Die Proben wurden unter Schutzgas in Aluminiumtiegeln abgefüllt

2.5 Elementaranalysen

Die Proben für die CHN-Analysen wurden unter Schutzgas in Zinntiegeln abgefüllt und luftdicht kaltverschweißt. Die Bestimmungen erfolgten durch Verbrennungsanalyse nach Dumas. Die Halogenbestimmungen wurden potentiometrisch, die Metallanalysen mittels Atomabsorptionsspektrometrie durchgeführt.

2.6 Schmelzpunktbestimmung

Die Proben wurden unter Schutzgas in Glaskapillaren eingeschmolzen und der Schmelzpunkt mit einem Bestimmungsgerät nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi) ermittelt. Die Werte sind nicht korrigiert.

3 Lösungsmittel

Alle Lösungsmittel werden über geeigneten Trockenmitteln in Umlaufdestillationsapparaturen einige Tage unter Argonatmosphäre und Rückfluß erhitzt und anschließend abdestilliert. Die Lagerung erfolgt in Druckflaschen unter Argon. Solventien mit starkem Wasseraufnahmevermögen werden zusätzlich mit geeignetem Molekularsieb als Trockenmittel beladen. Tetrahydrofuran, Diethylether und Dimethoxyethan werden nach Vortrocknen über Calciumchlorid mit Kalium-Natrium-Legierung bis zur Farbreaktion mit Benzophenon unter Rückfluß erhitzt. Diethylenglycoldimethylether wird 3 d bei 100 °C mit CaH_2 gerührt und anschließend unter vermindertem Druck über eine kurze Kolonne abdestilliert. Die aromatischen Lösungsmittel Benzol, Toluol und Xylol werden zur Trocknung 5 d über Kalium-Natrium-Legierung refluxiert. Das zum Übersichten von Reaktionsansätzen benutzte n -Pentan wird vor seiner Anwendung 5 d über CaH_2 refluxiert.

4 Ausgangsverbindungen und Reagentien

Aluminiumgrieß (Fluka) wird ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Aluminium(III)chlorid (Fluka) wird zweimal sublimiert, so daß nur noch eine geringfügige Gelbfärbung verbleibt und unter Argon aufbewahrt.

Gallium(III)chlorid wird aus elementarem Gallium und Chlorwasserstoff nach Literaturvorschrift [124] dargestellt und unter guter Versiegelung des Vorratsgefäßes unter Argon aufbewahrt.

Indium(III)chlorid [124] und **Eisen(III)chlorid** [125] werden gemäß Literaturvorschrift aus den Elementen dargestellt und unter Argon aufbewahrt.

Lithiumchlorid (Merck) und **Cäsiumfluorid** (Fluka) werden 1 d bei 100 °C im Vakuum getrocknet.

Lithiumaluminiumhydrid (Aldrich) wird als 2 M Lösung in THF eingesetzt und unter Schutzgas aufbewahrt.

BINOL = (S)-(-)-2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl) (Merck) wird ohne weitere Reinigung als Edukt eingesetzt.

Diphenylamin (Fluka) wird 1d bei RT im Vakuum von Restfeuchte befreit.

Diisopropylamin wird 3 d über CaH₂ refluxiert und anschließend über eine kurze Kolonne abdestilliert.

Dicyclohexylamin und **Dibenzylamin** werden aufgrund ihres hohen Siedepunktes 3 d bei 100 °C über CaH₂ gerührt und anschließend unter vermindertem Druck über eine kurze Kolonne abdestilliert.

tert.-Butanol wird 3 d über CaO bzw. BaO refluxiert und anschließend über eine kurze Kolonne abdestilliert.

Benzylalkohol und **Cyclohexanol** werden 4 d bei 100 °C über BaO gerührt und anschließend unter vermindertem Druck über eine kurze Kolonne abdestilliert.

Das käuflich im Hause erwerbliche **ⁿBuLi** wird als 1,6 M-Lösung in ⁿHexan ohne Prüfung des Titors eingesetzt.

Lithium-tert.-butanolat, **Lithiumdicyclohexylamid** und **Lithiumdibenzylamid** werden durch Zutropfen einer äquimolaren Menge an ⁿBuLi zum Alkohol bzw. dem Amin gewonnen. Die ausfallenden Lithiumsalze werden abfiltriert, mit ⁿPentan gewaschen und 1 d bei RT im Vakuum getrocknet.

5 Präparate

[Al(OCH₂Ph)₃]₄ (1)

Das Alkoxid wird gemäß Literaturvorschrift [8] aus Aluminiumgrieß und Benzylalkohol in siedendem Xylol dargestellt. Schmp. 55 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C₈₄H₈₄Al₄O₁₂ (1393,50):

Analyse:	C	H	Al
berechnet [%]	72,40	6,08	7,74
gefunden [%]	72,13	5,90	8,01

¹H-NMR (C₆D₆): 3,93 ppm - 4,09 ppm (q, J_{AB} = 13,1 Hz, 12H, OCH₂, tm), 4,73 ppm – 5,23 ppm (q, J_{AB} = 11,2 Hz, 12H, OCH₂, b), 7,40 - 8,00 ppm (m, 60 H, Phenyl-H).

¹³C-NMR (C₆D₆): 66,9 ppm (OCH₂, tm), 69,6 ppm (OCH₂, b), 128,8 ppm (C^{3/5}, tm), 129,6 ppm (C⁴, tm), 130,6 ppm (C^{3/5}, b), 130,9 ppm (C⁴, b), 131,0 ppm (C^{2/6}, tm), 132,6 ppm (C^{2/6}, b), 140,5 ppm (C¹, tm), 146,9 ppm (C¹, b).

²⁷Al-NMR (C₆D₆): 7,2 ppm.

IR (Nujol, cm⁻¹): 3084 s, 3060 s, 3028 s, 2926 s, 2854 s, 2722 s, 2501 m, 2054 w, 1950 m (br), 1864 m (br), 1809 m (br), 1684 m, 1603 m, 1583 m, 1493 s, 1455 s, 1376 s, 1300 m, 1205 s, 1136 s (br), 1065 s, 1008 s, 917 s, 836 s, 788 s, 749 s, 730 s, 696 vs, 651 s (νAlO), 562 w, 546 m (νAlO), 462 s (br, νAlO), 393 w, 358 w, 332 w, 268 vw, 223 vw.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 739 (1) [Al₃(OCH₂Ph)₆]⁺, 605 (57) [Al₂(OCH₂Ph)₅]⁺, 490 (19) [Al₂O(OCH₂Ph)₄]⁺, 407 (9) [Al₂O₂(OCH₂Ph)₃]⁺, 300 (31) [Al₂O₂(OCH₂Ph)₂]⁺.

[^cHexOAl{O^cHex₂}₄]₂ (2)

Das Alkoxid wird gemäß Literaturvorschrift [8] aus Aluminiumgrieß und Cyclohexanol in siedendem Xylol dargestellt. Schmp. 161 °C.

Elementaranalyse: C₅₄H₉₉Al₃O₉ (973,31):

Analysen:	C	H	Al
berechnet [%]	66,64	10,25	8,32
gefunden [%]	66,41	10,36	9,00

¹H-NMR (Toluol-d₈): 0,87 - 2,27 ppm (m, 10 H, CH₂), 3,8 ppm (m, 1 H, CH).

¹³C-NMR (Toluol-d₈): 24,2 ppm (C^{3/5}, b), 25,7 ppm (C^{3/5}, tm), 26,0 ppm (C⁴, b), 26,7 ppm (C⁴, tm), 35,6 ppm (C^{2/6}, b), 38,6 ppm (C^{2/6}, tm), 70,2 ppm (C¹, tm).

²⁷Al-NMR (Toluol-d₈): 2,6 ppm.

Molmassenbestimmung (kryoskopisch in Benzol, $c = 0,024 \text{ mol/L}$): 1361 g/mol , $n = 4,2$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2726 w , 1252 m , 1150 s (br) , 1091 m , 1046 s , 1023 s , 992 m , 970 s , 896 m , 889 m , 851 m , 811 m , 797 m , 746 s (br, vAlO) , 671 m (vAlO) , 646 m (vAlO) , 616 m (vAlO) , 532 m , 508 m , 481 m , 448 w , 406 w , 363 w , 336 w , 303 w , 278 vw .

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): $1157 (1) [\text{Al}_5(\text{O}^\circ\text{Hex})_{10}\text{O}_2]^+$, $1015 (8) [\text{Al}_4(\text{O}^\circ\text{Hex})_9\text{O}]^+$, $648 (100) [\{\text{Al}(\text{O}^\circ\text{Hex})_3\}_2]^+$, $565 (34) [\text{Al}_2(\text{O}^\circ\text{Hex})_5\text{O}]^+$, $549 (21) [\text{Al}_2(\text{O}^\circ\text{Hex})_5]^+$, $466 (19) [\text{Al}_2(\text{O}^\circ\text{Hex})_4\text{O}]^+$, $450 (9) [\text{Al}_2(\text{O}^\circ\text{Hex})_4]^+$, $367 (4) [\text{Al}_2(\text{O}^\circ\text{Hex})_3\text{O}]^+$, $351 (8) [\text{Al}_2(\text{O}^\circ\text{Hex})_3]^+$.

$[\{\text{Cs}(\text{THF})_2\}\{\text{Cs}(\text{THF})\}\{\text{Al}(\text{O}^\circ\text{Hex})_4\}_2]_n$ (3**)**

751 mg ($2,31 \text{ mmol}$) des Alkoxides **2** werden zusammen mit 363 mg ($2,39 \text{ mmol}$) CsF als Feststoffgemenge vorgelegt und mit 30 mL Toluol suspendiert. Das Reaktionsgemisch wird 60 h bei RT gerührt, anschließend 5 h unter Rückfluß erhitzt. Das trübe Gemisch wird mit 20 mL THF versetzt, der Ansatz erneut 10 h refluxiert und nach dem Abkühlen über eine Fritte von geringfügig Ungelöstem abfiltriert. Aus der klaren Lösung scheiden sich bei -20°C an der Kolbenwand binnen 48 h farblose, sehr kleine Kristalle von **3** ab, die sich zur Strukturbestimmung eignen. Das Kristallmaterial wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 212 mg ($13\% \text{ d. Th.}$, bezogen auf CsF); Schmp. 214°C (Zers).

Elementaranalyse: $\text{C}_{60}\text{H}_{112}\text{Al}_2\text{Cs}_2\text{O}_{11}$ ($1329,31$):

Analyse:	C	H	Al	Cs
berechnet [%]	54,21	8,49	4,06	20,00
gefunden [%]	50,96	8,07	4,41	20,36

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6): $0,85\text{--}1,54 \text{ ppm}$ (m, 10 H , CH_2), $3,58 \text{ ppm}$ (m, 2 H , OCH_2CH_2 , THF).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (DMSO-d_6): $66,3 \text{ ppm}$.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): $1041 (7) [\text{Cs}_2\text{Al}_3(\text{OC}_6\text{H}_{11})_7]^+$, $691 (11) [\text{Cs}_2\text{Al}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4]^+$, $650 (64) [\text{Cs}_3\text{Al}_2(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2 + \text{H}]^+$, $567 (14) [\text{Cs}_3\text{Al}_2(\text{OC}_6\text{H}_{11})\text{O}]^+ [\text{Cs}_3\text{Al}_2(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2 + \text{H}]^+$, $558 (32) [\text{CsAl}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_4 + \text{H}]^+$, $458 (8) [\text{CsAl}(\text{OC}_6\text{H}_{11})_3 + \text{H}]^+$, $133 (100) (\text{Cs})^+$, $82 (9) (\text{C}_6\text{H}_{10})^+$.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2724 m , 2659 m , 1348 s , 1256 m , 1146 s , 1096 s (br) , 1025 m , 985 s , 920 m , 889 s , 848 s , 794 s , 739 s (br, vAlO) , 539 m , 461 m , 438 m , 463 m , 408 m (vCsO) , 383 m , 278 w .

$[\text{Li}_2(\text{THF})_2\text{Cl}\{\text{Al}(\text{O}^\text{t}\text{Bu})_4\}]_n$ (4**)**

$1,33 \text{ g}$ (10 mmol) AlCl_3 werden vorsichtig in 30 mL THF und 10 mL $^n\text{Pentan}$ unter Kühlung gelöst. Unter Rühren wird sodann eine Lösung von $3,2 \text{ g}$ (40 mmol) $\text{LiO}^\text{t}\text{Bu}$ in 40 mL THF innerhalb 1 h zugetropft. Die klare, blaßgelbe Lösung wird auf 30 mL eingeeengt und mit

50 mL Toluol versetzt. Ein gebildeter farbloser Niederschlag wird heiß abfiltriert. Die Lösung wird auf 40 mL eingeeengt und bei 5 °C gelagert. Es bilden sich farblose Kristalle, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eignen. Nach weiterem Einengen läßt sich zusätzliches Produkt gewinnen, welches kurzzeitig im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 2,67 g (52% d. Th.); Schmp. 170 °C (Zers.).

Elementaranalyse (durch Verwitterung Verlust eines THF-Liganden): $C_{20}H_{44}AlClLi_2O_5$ (440,86):

Analyse	C	H	Al	Li
berechnet [%]	56,20	10,06	6,12	3,15
gefunden [%]	52,76	9,86	5,89	3,25

1H -NMR (THF- d_8): 1,13 ppm [s, 36 H, $C(CH_3)_3$], 1,66 ppm (m, 8H, OCH_2CH_2 , THF), 3,51 ppm (m, 8H, OCH_2CH_2 , THF).

^{13}C -NMR (THF- d_8): 26,3 ppm (OCH_2CH_2 , THF), 34,0 ppm, 34,1 ppm, 34,2 ppm, 34,3 ppm [$C(CH_3)_3$], 67,0 ppm, 67,1 ppm, 67,2 ppm, 67,3 ppm [$C(CH_3)_3$, OCH_2CH_2 , THF].

^{27}Al -NMR (THF- d_8): 52,6 ppm.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2725 w, 1365 s, 1294 w, 1238 m, 1205 s, 1057 m, 1033 m, 933 s (br), 917 w (br), 800 w, 786 m, 674 m, 611 m, 504 s, 397 m (νLiO), 380 m ($\nu LiCl$), 336 w, 310 w, 225 vw, 193 vw, 150 vw, 121 vw.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 679 (1) $[Li_2Al_3(O^tBu)_8]^+$, 565 (1) $[Li_2Al_3O_2(O^tBu)_6]^+$, 508 (1) $[Li_2Al_3O_3(O^tBu)_5]^+$, 491 (3) $[Al_2(O^tBu)_6]^+$, 418 (2) $[Al_2(O^tBu)_5]^+$, 311 (32) $[LiAl_2O_2(O^tBu)_3]^+$, 295 (21) $[LiAl_2O(O^tBu)_3]^+$, 253 (100) $[LiAl(O^tBu)_3]^+$, 196 (85) $[LiAlO(O^tBu)_2]^+$, 57 (42) $(C_4H_9)^+$.

$[Li_4(O^tBu)_3Cl(THF)_3]_2 \cdot THF$ (5)

a) 3,2 g (40 mmol) LiO^tBu werden in 30 mL THF gelöst und unter Kühlen zu einer gerührten Lösung von 2,21 g (10 mmol) $InCl_3$ in 40 mL THF innerhalb 1 h zugetropft. Nach 24 h des Rührens fallen aus der blaßgelben klaren Lösung farblose, stäbchenförmige Kristalle aus. Weiteres Einengen liefert zusätzliches Kristallmaterial, das im Argonstrom getrocknet wird.

Ausbeute: 2,78 g (52 % d. Th.); Schmp. 258 °C (Zers.).

b) 0,84 g (10,5 mmol) LiO^tBu werden in 32 mL THF gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 0,15 g (3,5 mmol) $LiCl$ in 10 mL THF versetzt. Das farblose, klare Reaktionsgemisch wird nach 40 min bei 20 °C auf die Hälfte seines Volumens eingeeengt. Nach Lagerung bei -20 °C bilden sich farblose Kristallnadeln, die sich für eine Kristallstrukturanalyse eignen. Die Kristalle werden im Argonstrom getrocknet.

Ausbeute: 1,13 g (62% d. Th.); identischer Schmelzpunkt.

Elementaranalyse (durch Verwitterung Verlust dreier THF-Liganden): $C_{40}H_{86}Cl_2Li_8O_{10}$ (853,49):

Analyse	C	H	Cl	Li
berechnet [%]	56,29	10,16	8,31	6,51
gefunden [%]	55,72	9,39	8,08	6,44

1H -NMR (THF- d_8): 1,09 ppm [s, 18 H, $C(CH_3)_3$], 1,26 ppm [s, 9 H, $C(CH_3)_3$], 1,74 ppm (m, 10 H, OCH_2CH_2 , THF), 3,61 ppm (m, 10 H, OCH_2CH_2 , THF).

^{13}C -NMR (THF- d_8): 26,3 ppm (OCH_2CH_2 , THF), 67,9 ppm (OCH_2CH_2 , THF), 32,6 ppm [6 C, $C(CH_3)_3$], 68,5 ppm [1 C, $C(CH_3)_3$], 68,8 ppm [2 C, $C(CH_3)_3$].

IR (Nujol, cm^{-1}): 2724 m, 1351 s, 1209 vs, 1074 s, 1051 s, 975 vs, 914 m, 753 m, 581 s (br), 513 s (br), 474 m, 457 m, 428 m, 403 m (br, νLiO), 326 m (br).

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 122 (100) [$Li_2(O^tBu)Cl$] $^+$, 80 (11) [LiO^tBu] $^+$.

$\{[(THF)_2Li]_2\{Al(O^tBu)_4\}\}[InCl_4]$ (6)

2,21 g (4,3 mmol) [$Li_2(THF)_2Cl\{Al(O^tBu)_4\}$] $_n$ (4), gelöst in 50 mL THF, werden mit einer Lösung von 0,32 g (1,43 mmol) $InCl_3$ in 20 mL THF versetzt. Das Gemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, bis eine klare, blaßgelbe Lösung vorliegt, welche nachfolgend auf 30 mL eingeeengt, mit 50 mL Toluol versetzt und dann heiß filtriert wird. Das Volumen des Filtrates wird auf 50 mL reduziert. Die bei 20 °C ausfallenden farblosen Nadeln eignen sich für die Röntgenstrukturanalyse. Nach erneutem Einengen läßt sich aus der gekühlten Mutterlauge weiteres Produkt isolieren, welches kurzzeitig im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 0,48 g (38% d.Th.); Schmp. 126 °C (Zers.).

Elementaranalyse (durch Verwitterung Verlust dreier THF-Liganden) $C_{20}H_{44}AlCl_4InLi_2O_5$ (662,06):

Analyse	C	H	Al	Cl	Li
berechnet [%]	36,28	6,70	4,08	21,42	2,10
gefunden [%]	37,28	6,35	3,78	21,51	2,35

1H -NMR (CD_3CN ; Probe im Vakuum kurze Zeit getrocknet): 1,21 ppm (s, 36 H, $C(CH_3)_3$), 1,73 ppm (m, 4 H, OCH_2CH_2 , THF), 3,57 ppm (m, 4 H, OCH_2CH_2 , THF).

^{13}C -NMR (CD_3CN ; Probe im Vakuum kurze Zeit getrocknet): 26,0 ppm (OCH_2CH_2 , THF), 33,3 ppm [$C(CH_3)_3$], 68,1 ppm (OCH_2CH_2 , THF), 69,5 ppm [$C(CH_3)_3$].

^{27}Al -NMR (CD_3CN ; Probe im Vakuum kurze Zeit getrocknet): 57,2 ppm.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2724 w, 1365 vs, 1294 m (br), 1230 s, 1200 s, 1042 s, 980 s, 914 m, 890 m, 800 m, 783 m (νAlO), 683 m, 613 m, 505 s, 470 w, 397 m (νLiO), 384 m ($\nu LiCl$), 332 s ($\nu InCl_4$), 262 vw, 247 vw.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 489 (7) [$Al_2Cl_2(O^tBu)_5$] $^+$, 432 (5) [$Al_2Cl_2(O^tBu)_4O$] $^+$, 376 (6) [$Al_2Cl_2O_2(O^tBu)_3 + H$] $^+$, 318 (6) [$Al_2Cl_2O_3(O^tBu)_2$] $^+$, 57 (28) (C_4H_9) $^+$.

$[(\text{THF})_2\text{Li}]_2\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}[\text{FeCl}_4]$ (7)

0,29 g (0,6 mmol) **4** werden in 20 mL THF mit einer Lösung von 0,092 g (0,6 mmol) FeCl_3 in 10 mL THF versetzt. Das Gemisch wird 3 h unter Rückfluß erhitzt, die klare, gelbe Lösung filtriert, ihr Volumen auf die Hälfte eingengt und bei 5 °C gelagert. Es bilden sich gelbe, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle. Nach weiterem Einengen der Mutterlauge kann zusätzliches Produkt gewonnen werden. Das Kristallmaterial wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,12 g (26% d. Th.); Schmp. 102 °C (Zers.).

Elementaranalyse (durch Verwitterung Verlust eines THF-Liganden) $\text{C}_{28}\text{H}_{64}\text{AlCl}_4\text{FeLi}_2\text{O}_7$, (747,29):

Analyse	C	H	Al	Cl	Li	Fe
berechnet [%]	45,00	8,36	3,61	18,98	1,86	7,47
gefunden [%]	44,88	8,24	3,80	17,80	2,03	7,51

^1H - und ^{13}C -NMR-Daten sind identisch mit jenen von **5**.

IR (Nujol, cm^{-1}): 2724 w, 1365 vs, 1294 w (br), 1230 m (br), 1200 s, 1043 s, 982 s, 916 m, 890 m, 799 m, 783 m (νAlO), 682 m, 612 m, 506 s, 474 vw, 424 w, 383 m (br, νLiO), 323 m (νFeCl_4), 305 w, 282 w, 263 vw, 247 vw.

 $[\text{Li}\{\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_4\}]_n$ (8)

1,61 g (16 mmol) PhCH_2OH werden mit 10 mL THF verdünnt und bei 20 °C tropfenweise mit 4 mL einer 1 M LiAlH_4 -Lösung (4 mmol, in THF) versetzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird 1 h nachgerührt, die gebildete Suspension (weißer Niederschlag) mit 5 mL Toluol versetzt und in der Hitze in Lösung gebracht. Nach Einengen des Volumens auf die Hälfte kristallisieren bei 5 °C farblose Nadeln. Nach deren Filtration läßt sich aus der Mutterlauge weiteres Kristallmaterial gewinnen, das im Vakuum getrocknet wird.

Ausbeute: 1,52 g (82% d.Th.); Schmp. 178 °C (Zers.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{AlLiO}_4$ (462,45):

Analyse	C	H	Al	Li
berechnet [%]	72,72	6,10	5,83	1,50
gefunden [%]	71,81	6,44	6,05	1,77

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6): 4,48 ppm (s, OCH_2 , 2 H, b), 4,77 ppm (s, OCH_2 , 2 H, tm), 7,06 - 7,35 ppm (s, 10 H, **H-Ph**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6): 62,3 ppm (OCH_2 , b), 63,7 ppm (OCH_2 , tm), 124,6 ppm (C^4 , b), 126,0 ppm (C^4 , tm), 125,2 ppm ($\text{C}^{2/6}$, b), 125,8 ppm ($\text{C}^{3/5}$, b), 126,8 ppm ($\text{C}^{2/6}$, tm), 127,4 ppm ($\text{C}^{3/5}$, tm), 141,9 ppm (C^1 , b), 146,6 ppm (C^1 , tm).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (DMSO- d_6): 69,2 ppm.

IR (Nujol, cm^{-1}): 3064 s, 3028 s, 2737 m, 2333 vw, 2187 vw, 1967 w, 1950 w, 1883 w, 1867 w, 1812 w, 1774 w, 1748 w, 1634 m, 1605 w, 1496 s, 1332 m, 1309 s, 1285 m, 1254 m, 1207 s, 1174 w, 1155 w, 1092 s (br), 1066 s, 1028 s, 905 m, 808 s, 729 vs, 694 s, 620 w, 582 s, 510 m (br), 461 m, 389 s (νLiO), 267 w.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 965 (1) $[\text{Li}_4\text{Al}_3(\text{OCH}_2\text{Ph})_8]^+$, 817 (2) $[\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_7]^+$, 703 (2) $[\text{LiAl}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_6]^+$, 619 (9) $[\text{Li}_2\text{Al}_2(\text{OCH}_2\text{Ph})_5]^+$, 108 (45) $(\text{HOCH}_2\text{Ph})^+$, 91 (100) $(\text{CH}_2\text{Ph})^+$.

$\{(\text{Diglyme})\text{Li}\}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}$ (9)

Zu 40 mL (40 mmol) einer 1M LiAlH_4 -Lösung in THF wird bei RT innerhalb 1 h eine Lösung von 11,4 mL (8,89 g, 120 mmol) t Butanol in 40 mL THF zugetropft. Alkohol und Hydrid reagieren unter kräftiger H_2 -Entwicklung zu einer weißen Suspension, welche 12 Stunden nachgerührt wird. Anschließend wird das Lösungsmittel komplett abgezogen, der verbleibende, feste Rückstand in 70 mL Diglyme gelöst und ohne sichtbare H_2 -Entwicklung mit weiteren 10 mL (105 mmol) t Butanol versetzt. Das jetzt klare, farblose Gemisch wird 30 h unter Rückfluß erhitzt, und aus der äußerlich unveränderten Lösung bilden sich im Kühlschrank bei 5 °C innerhalb 48 h farblose, große Kristalle, die sich zur Strukturbestimmung eignen. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge kann das Produkt nahezu quantitativ gewonnen werden. Das Kristallmaterial wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 18,37 g (99 % d. Th.) Smp. 110 °C (Zers.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{AlLiO}_7$ (460,55):

Analyse	C	H	Al	Li
berechnet [%]	57,38	10,94	5,86	1,51
gefunden [%]	56,57	11,07	6,65	1,75

$^1\text{H-NMR}$ (Pyr- d_5): 1,45 ppm [s, 36 H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 3,24 ppm (s, 6 H, OCH_3 , Diglyme), 3,51 ppm (m, 8 H, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$, Diglyme).

$^{13}\text{C-NMR}$ (Pyr- d_5): 34,12 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 58,53 ppm (OCH_3 , Diglyme), 67,84 ppm [$\text{OC}(\text{CH}_3)_3$], 70,63 ppm (CH_3OCH_2 , Diglyme), 72,18 ppm ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2$, Diglyme).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2924 s, 2854 s, 2500 m, 1352 s, 1212 s (br), 1118 s, 1090 s, 1068 s, 1032 s, 1018 s, 985 s, 878 s, 838 m, 790 s, 652 s (vAlO), 629 s (vAlO), 604 s (vAlO), 652 m, 505 s, 481 m, 405 m 381 m (vLiO), 335 w.

^{27}Al -NMR (C_6D_6): 51,6 ppm ($W_{1/2} = 782 \text{ Hz}$).

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 311 (19) $[(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4)\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_3]^+$, 253 (100) $[\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_3]^+$, 180 (5) $[\text{LiAl}(\text{O}^t\text{Bu})_2]^+$.

$\{[(\text{THF})\text{Li}]_2\{(\text{THF})_2\text{Li}\}\{\text{Ga}(\text{BINOLat})_3\}\}_2 \cdot 2\text{Toluol}$ (10)

$\text{Li}_2\text{BINOLat}$: 1,60 g (5,59 mmol) BINOL werden in 30 mL THF gelöst und zur klaren champagnerfarbenen Lösung bei 20° C 7,0 mL einer 1,6 M $n\text{BuLi}$ -Lösung (Zusatz von 10 mL THF) zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 3 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lithiumsalz kann durch Entfernen des Lösungsmittels als bräunliches Pulver isoliert oder als THF-Lösung direkt weiter verwendet werden.

Umsetzung mit Galliumchlorid: Zu 1,65g $\text{Li}_2(\text{S})\text{-BINOLat}$ (5,59 mmol) in 30 mL THF werden 0,49 g (2,78 mmol) GaCl_3 in 40 mL THF gegeben und 48 h bei 20 °C gerührt. Die Reaktionsmischung wird eingeeengt und mit 20 mL Toluol versetzt. Nach weiterem Einengen wird filtriert und das Filtrat bei -20 °C gelagert. Es fallen innerhalb weniger Tage farblose Kristalle aus. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge kann weiteres Produkt gewonnen werden, welches im Argonstrom getrocknet wird.

Ausbeute: 1,72 g (44 % d. Th.); Schmp. > 300°C.

Elementaranalyse: $\text{C}_{90}\text{H}_{84}\text{GaLi}_3\text{O}_{10}$ (1416,19):

Analyse	C	H	Ga	Li
berechnet [%]	76,33	5,98	4,92	1,47
gefunden [%]	76,55	6,05	4,67	1,34

^1H -NMR (THF-d_8): 1,64 ppm (m, 16 H, CH_2 , THF), 2,19 ppm (s, 3 H, CH_3 , Toluol), 3,49 ppm (m, 16 H, OCH_2 , THF), 6,48 - 7,70 (m, 46 H, Phenyl-**H**, BINOLat, Toluol).

^{13}C -NMR (THF-d_8): 20,1 ppm (CH_3 , Toluol), 25,0 ppm (CH_2 , THF), 66,8 ppm (OCH_2 , THF), 120,0 ppm (C^3 , BINOLat), 120,1 ppm (C^1 , BINOLat), 123,3 ppm (C^6 , BINOLat), 124,6 ppm (C^4 , Toluol), 125,4 ppm (C^8 , BINOLat), 126,8 ppm (C^7 , BINOLat), 127,0 ppm ($\text{C}^{5/10}$, BINOLat) 127,5 ppm ($\text{C}^{3/5}$, Toluol; C^4 , BINOLat), 128,3 ppm ($\text{C}^{2/6}$, Toluol), 134,0 ppm (C^9 , BINOLat), 137,0 ppm (C^1 , Toluol), 160,4 ppm (C^2 , BINOLat).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2728 m, 2499 vw, 2271 vw, 2206 vw, 2067 vw, 1947 vw, 1893 vw, 1832 vw, 1809 vw, 1768 vw, 1694 vw, 1613 vs, 1589 vs, 1557 s, 1502 vs, 1424 vs, 1342 vs,

1269 vs, 1251 vs, 1236 vs, 1210 m, 1179 m, 1152 m, 1138 w, 1124 w, 1069 s, 1041 vs, 1000 vs, 956 vs, 938 s, 894 m, 861 m, 825 vs, 791 vw, 774 vw, 696 m, 682 vw, 666 m, 636 vw, 578 s, 557 vw, 531 m, 504 m, 484 s (vGaO₆), 429 m, 397 m, 326 m (vLiO), 306 w, 288 w, 236 m, 219 w.
 EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 91(66) (C₇H₇)⁺, 72(29) (THF)⁺.

[{(THF)Li}₂[(THF)₂Li]{In(BINOLat)₃}]₂·[{(THF)Li}{(THF)₂Li₂{In(BINOLat)₃}}]·8Toluol (11)

1,79 g (6,27 mmol) BINOL werden in 30 mL THF gelöst und zur klaren champagnerfarbenen Lösung bei 20 °C 7,89 mL einer 1,6 M ⁿBuLi-Lösung (Zusatz von 10 mL THF) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 h unter Rückfluß erhitzt und nach dem Abkühlen mit 0,47 g (2,11 mmol) InCl₃ in 25 mL THF unter Rühren versetzt. Nach 1,5 h Nachrührens wird die goldgelbe Reaktionsmischung eingeeengt und mit 40 mL Toluol versetzt. Nach Filtration (LiCl) wird erneut eingeeengt und die Lösung bei 5 °C gelagert. Farblose Einkristalle von **11** fallen innerhalb von 3 d aus. Nach Aufarbeitung der Mutterlauge kann weiteres Kristallmaterial gewonnen werden, welches im Argonstrom getrocknet wird.

Ausbeute: 2,04 g (63 % d. Th.); Schmp. > 300° C

Elementaranalyse: C₂₈₈H₂₇₆In₃Li₉O₃₁ (4640,24):

Analyse	C	H	Li
berechnet [%]	74,55	5,99	1,35
gefunden [%]	75,83	6,33	1,56

¹H-NMR (C₆D₆): 0,70 ppm (m, 36 H, CH₂, THF), 1,92 ppm (s, 3 H, CH₃, Toluol; Verlust von Toluol durch Manipulation unter Argon), 2,38 ppm (m, 36 H, OCH₂, THF), 6,62 - 7,84 ppm (m, 113 H, Phenyl-H, BINOLat, Toluol).

¹³C-NMR (C₆D₆): 25,2 ppm (CH₂, THF; CH₃, Toluol), 67,4 ppm (OCH₂, THF), 121,1 ppm (C¹, BINOLat), 121,6 ppm (C³, BINOLat), 125,2 ppm (C⁶, BINOLat), 126,5 ppm (C⁸, BINOLat), 125,8 ppm (C⁴, Toluol), 126,5 ppm (C⁷, BINOLat), 128,3 ppm (C⁵, BINOLat), 128,6 ppm (C¹⁰, BINOLat), 128,7 ppm (C⁴, BINOLat), 129,4 ppm (C^{2/6}, Toluol), 128,0 ppm (C^{3/5}, Toluol), 135,3 ppm (C⁹, BINOLat), 160,7 ppm (C², BINOLat).

IR (Nujol, cm⁻¹): 2721 vw, 1942 vw, 1830 vw, 1767 vw, 1653 vw, 1612 s, 1590 vs, 1557 s, 1500 vs, 1424 s, 1356 s, 1339 vs, 1276 s, 1267 s, 1249 s, 1238 s, 1209 m, 1178 m, 1150 m, 1138 m, 1123 m, 1069 m, 1052 m, 1041 m, 996 m, 956 s, 935 m, 914 m, 895 m, 859 m, 824 vs, 791 w, 775 m, 752 vs, 695 m, 680 vw, 665 m, 633 vw, 595 m, 576 m, 553 w, 532 w, 522 m, 503 m, 478 s (vInO₆), 421 m, 392 m, 324 m (vLiO), 301 w, 286 w, 257 vw, 212 m.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 281 (3) (BINOL - 5 H)⁺, 91 (53) (C₇H₇)⁺, 72 (54) (THF)⁺.

[GaCl₃(HNⁱPr₂)] (12)

3,64 g (36 mmol) HNⁱPr₂ werden in 20 mL Toluol vorgelegt und bei RT unter Rühren mit einer Lösung von 1,58 g (9 mmol) GaCl₃ in ca. 20 mL Toluol versetzt. Die klare, violett-rote Reaktionslösung wird 12 h nachgerührt. Die Mischung wird für 24 h bei -30 °C aufbewahrt, und der gebildete weiße Niederschlag abfiltriert. Das braune Filtrat wird eingeeengt und erneut 24 h bei -30 °C gelagert. Aus der klaren Lösung wachsen farblose Kristalle, die abfiltriert und vorsichtig im Vakuum getrocknet werden.

Ausbeute: 1,28 g (51% d. Th.); Schmp. 88 °C.

Elementaranalyse: C₆H₁₅Cl₃GaN (277,27):

Analyse	C	H	N
berechnet [%]	25,99	5,45	5,05
gefunden [%]	25,97	5,59	4,84

¹H-NMR (C₆D₆): 0,84 ppm (s, 12 H, CH₃), 2,43 ppm (s, br, 1 H, NH), 3,26 ppm (s, br, 2 H, CH).

¹³C-NMR (C₆D₆): 19,4 ppm (CH₃), 48,6 ppm [CH(CH₃)₂].

IR (Nujol, cm⁻¹): 3180 s (br νNH), 2713 s, 2635 s, 2456 s, 2322 s, 2196 m, 1574 s (δ NH), 1420 s, 1342 s, 1218 s, 1231 s, 1189 s, 1169 s, 1137 s, 1097 s, 937 s, 912 s, 827 s, 777 s, 730 s, 696 m, 623 s, 562 m, 476 m, 378 s, sh, 283 m, 147 s.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 212 (4) [GaCl₂N₂C₃H₈]⁺, 166 (21) [Ga₂N₂]⁺, 133 (6) [GaClN₂H]⁺, 59 (100) [H₂NⁱPr]⁺.

[InCl₃{HN(CH₂Ph)₂}₂] (13)

0,64 g (2,91 mmol) InCl₃ werden in 50 mL THF gelöst und unter Rühren bei 0 °C mit einer Lösung von 1,2 g (6,1 mmol) HN(CH₂Ph)₂ in 50 mL THF versetzt. Bei 20 °C wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der gelborange, viskose Rückstand mit 20 mL Toluol aufgenommen und die Lösung filtriert. Das Filtrat wird auf 5 mL eingeeengt und 2 d bei 20 °C gelagert. Es fallen farblose, kleine Kristalle von **13** aus, die im Argonstrom getrocknet werden. Ausbeute: 0,97 g (54% d. Th. bezogen auf InCl₃); Schmp. 96 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C₂₈H₃₀Cl₃InN₂ (615,74):

Analyse	C	H	N
berechnet [%]	54,62	4,91	4,55
gefunden [%]	54,09	4,73	4,25

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 3,08 ppm (s, br, 1 H, **NH**), 4,12 ppm (s, br, 4 H, **CH₂Ph**), 6,86 – 7, 16 ppm (m, 10 H, **Phenyl-H**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 52,5 ppm (**CH₂Ph**), 127,9 ppm (**C⁴**), 128,4 ppm (**C^{2/6}**), 130,0 ppm (**C^{3/5}**), 136,8 ppm (**C¹**).

IR (Nujol, cm^{-1}): 3265 s (νNH), 3085 s, 3062 s, 3031 s, 2726 w, 1946 m (br), 1881 m (br), 1817 m (br), 1763 m, 1603 m (δNH), 1586 m (δNH), 1540 m, 1496 s, 1415 s, 1343 s, 1208 s, 1193 s, 1114 s, 1097 s, 1062 s, 1026 s, 991 s, 924 s, 914 s, 866 s, 810 s, 747 s, 733 s, 694 s, 638 s, 583 s, 500 m, 486 s, 459 w, 401 w, 317 s (νInCl), 224 m.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 197 (57) $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+$, 106 (87) $[\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})]^+$, 91 (100) $(\text{CH}_2\text{Ph})^+$.

[Li(THF)₄][HAl(NPh₂)₃] (14)

8 mL einer 1 M LiAlH_4 -Lösung in THF (8 mmol) werden zu 8,46 g (50 mmol) HNPh_2 , gelöst in 50 mL THF, unter kräftiger Wasserstoffentwicklung zugetropft. Das Gemisch wird 12 h bei 20 °C und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die klare, farblose Lösung wird auf ein Volumen von 30 mL eingeeengt und mit 10 mL n -Pentan versetzt. Bei 5 °C bilden sich farblose Nadeln von **14**, welche im Argonstrom getrocknet werden. Ausbeute: (5,56 g, 84% d. Th.); Schmp. 42° C (Zers.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{44}\text{H}_{47}\text{AlLiN}_3\text{O}_2$ (683,80) (Probe verliert zwei THF-Moleküle beim Trocknen im Argonstrom):

Analyse	C	H	N	Li	Al
berechnet [%]	77,29	6,93	6,15	1,02	3,95
gefunden [%]	77,02	6,79	5,78	1,02	3,96

$^1\text{H-NMR}$ (THF-d_8): 1,18 ppm (s, br, 1 H, **Al-H**), 1,65 ppm (m, 10 H, **CH₂**, THF; Probe verliert THF beim Trocknen im Argonstrom), 3,50 ppm (m, 10 H, **OCH₂**, THF), 6,71 – 6,33 ppm (m, 30 H, **Phenyl-H**).

$^{13}\text{C-NMR}$ (THF-d_8): 26,4 ppm (**CH₂**, THF), 68,3 ppm (**OCH₂**, THF), 118,2 ppm (**C⁴**, Phenyl), 124,4 ppm (**C^{2/6}**, Phenyl), 129,8 ppm (**C^{3/5}**, Phenyl), 155,1 ppm (**C¹**, Phenyl).

$^{27}\text{Al-NMR}$ (THF-d_8): 100,1 ppm ($W_{1/2} = 1040$ Hz).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2726 w, 2665 w, 2574 w, 2499 w, 2050 w, 1909 w, 1777 s (νAlH), 1684 w, 1594 vs, 1493 vs, 1342 s, 1283 vs, 1209 s, 1181 s, 1153 s, 1082 m, 1068 m, 1030 vs, 1003 m, 989 s, 974 m, 935 s, 918 m, 882 s, 871 s, 758 vs, 745 vs, 702 vs, 690 vs, 617 w, 577 m, 516 vs, 439 m ($\nu_{\text{as}}\text{AlN}_3$), 414 m, 393 m ($\nu_{\text{s}}\text{AlN}_3$), 339 w, 317 vw, 289 vw, 279 vw, 262 vw.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 168 (65) $(\text{NPh}_2)^+$, 91 (4) $(\text{NPh})^+$, 77 (24) $(\text{Ph})^+$, 72 (31) $(\text{THF})^+$.

[Li(DME)₃][HAl{N(CH₂Ph)₂}₃] (15)

10 mL einer 1 M LiAlH₄-Lösung (10 mmol) werden zu einer Lösung von 7,89 g (40 mmol) HN(CH₂Ph)₂ in 10 mL THF bei 20 °C unter Wasserstoffentwicklung zugetropft. Die Farbe des Reaktionsgemisches wechselt dabei von rot (Farbe des Anions [N(CHPh)₂]⁻) über orange nach gelb. Die erhaltene Lösung wird noch 1 h nachgerührt und das Volumen anschließend auf 10 mL verringert. Die ausgebildeten Kristalle, vermutlich [Li(THF)₄][HAl{N(CH₂Ph)₂}₃], eignen sich jedoch nicht für eine Einkristallstrukturanalyse, so daß das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 20 mL DME aufgenommen wird. Bei -20 °C fallen nach 3 d farblose Kristalle von **16** aus, die im Argonstrom getrocknet werden.

Ausbeute: 7,46 g (83 % d. Th.); Schmp. 62 – 67 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C₅₄H₇₃AlLiN₃O₆ (803,99) (Probe verliert ein DME-Molekül beim Trocknen im Argonstrom):

Analyse	C	H	N	Li	Al
berechnet [%]	74,70	7,90	5,23	0,86	3,36
gefunden [%]	74,46	7,66	5,31	0,88	3,46

¹H-NMR (THF-d₈): 1,58 (s, br, 1H, Al-H), 3,12 (s, 12 H, NCH₂), 3,29 (s, 12 H, OCH₂, DME), 3,89 (s, 18 H, OCH₃, DME), 6,80 – 7,23 (m, 30 H, Phenyl-H).

¹³C-NMR (THF-d₈): 52,8 (NCH₂), 58,7 (OCH₂), 72,5 (OCH₃).

²⁷Al-NMR (THF-d₈): 120,5 ppm (W_{1/2} = 835 Hz).

IR (Nujol, cm⁻¹): 2677 w, 1947 w, 1870 w, 1810 w, 1675 sh, br (νAlH), 1597 m, 1344 s, 1310 m, 1276 m, 1243 m, 1190 m, 1159 w, 1122 s, 1082 s, 1045 s, 1027 s, 984 w, 953 s, 903 m, 866 s, 841 w, 810 m, 698 s, 608 s, 570 m, 479 m, 463 m, 432 m (ν_{as}AlN₃), 401 m (ν_sAlN₃), 336 m, 256 vw.

EI-MS: m/z (%) 196 (12) [N(CH₂Ph)₂]⁺, 106 (60) (HNCH₂Ph)⁺, 91 (100) (CH₂Ph)⁺.

[{(THF)₃Li}{H₂Al(N^cHex)₂}]·0,5Toluol (16)

10 mL einer LiAlH₄-Lösung in THF (10 mmol) werden zu 7,29 g (40 mmol) HN^cHex₂ bei 20 °C unter Wasserstoffentwicklung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 d bei RT und anschließend 3 h unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird im Vakuum zu einem farblosen, viskosen Öl eingedunstet und mit 1 mL THF und 30 mL Toluol aufgenommen. Bei -20 °C bilden sich farblose Plättchen von **15**, die im Argonstrom getrocknet werden.

Ausbeute: 4,01 g (61 % d. Th.); Schmp. 258 °C (Zers.).

Elementaranalyse: $C_{28}H_{54}AlLiN_2O$ (468,67): (Probe verliert zwei Moleküle THF und ein Molekül Toluol beim Trocknen im Argonstrom):

Analyse	C	H	N	Li	Al
berechnet [%]	71,76	11,61	5,98	1,48	5,76
gefunden [%]	71,99	11,49	6,27	1,37	5,98

1H -NMR (THF- d_8): 0,52 ppm (s, br, 2 H, Al-**H**), 0,69 - 1,52 ppm (m, 40 H, **CH**₂, c Hex), 1,69 ppm (m, 5 H, **CH**₂, THF; Probe verliert beim Trocknen im Argonstrom THF und Toluol), 2,20 ppm (s, $\frac{1}{2}$ H, **CH**₃, Toluol), 2,50 ppm (m, 4 H, N**CH**), 3,52 ppm (m, 5 H, O**CH**₂, THF), 6,97 - 7,10 (m, 1 H, Phenyl-**H**, Toluol).

^{13}C -NMR (THF- d_8): 21,4 ppm (**CH**₃, Toluol), 26,3 ppm (THF, **CH**₂), 27,5 ppm (**C**⁴H₂, c Hex), 28,4 ppm (**C**^{3/5}H₂, c Hex), 38,5 ppm (**C**^{2/6}H₂, c Hex), 57,9 ppm (**C**¹H, c Hex), 68,1 ppm (O**CH**₂, THF), 125,6 (**C**⁴, Toluol), 128,8 ppm (**C**^{2/6}, Toluol), 129,5 ppm (**C**^{3/5}, Toluol), 138,0 ppm (**C**¹, Toluol).

^{27}Al -NMR (THF- d_8): 108,4 ppm ($W_{1/2} = 2067$ Hz).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2727 m, 2665 m, 2500 vw, 2359 vw, 2226 vw, 2130 vw, 1939 vw, 1777 vs(vAlH), 1619 vs, br (vLiHAl), 1348 s, 1336 s, 1303 m, 1257 s, 1179 m, 1146 vs, 1099 vs, 1073 vs, 1046 vs, 983 m, 956 vs, 916 m, 891 vs, 846 s, 765 vs, 685 m, 639 w, 608 s, 554 s, 521 m, 480 m, 426 m (v_{as}AlN₂), 392 m (v_sAlN₂), 360 w, 341 w, 306 m, 282 m, 229 w, 206 m, 129 m. EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 181 (1) (HN c Hex₂)⁺, 138 (5) (AlN₂C₆H₁₁)⁺.

Ga(N c Hex₂)₃ (17)

7,99 g (42,7 mmol) LiN c Hex₂, synthetisiert aus HN c Hex₂ und n BuLi und als solvensfreier Feststoff unter Argon gelagert, werden in 100 mL Toluol suspendiert. Dazu wird eine Lösung von 1,69 g (11,1 mmol) GaCl₃ in 50 mL Toluol bei 20 °C unter Rühren zugetropft. Die entstandene, elfenbeinfarbene Suspension wird 12 h nachgerührt und 1 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei fällt etwas metallisches Gallium aus. Die Mischung wird filtriert, das Filtrat auf 30 mL eingengt und bei 5 °C gelagert. Es fallen farblose Kristalle aus. Die Aufarbeitung der Mutterlauge liefert weiteres Kristallmaterial. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,82 g (56% d. Th.); Schmp. 127 °C (Zers.).

Elementaranalyse: $C_{36}H_{66}GaN_3$ (610,66):

Analyse	C	H	N	Ga
berechnet [%]	70,81	10,81	11,42	6,88
gefunden [%]	69,57	10,34	11,66	7,08

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 3,05 ppm (m, 1 H, NCH), 1,99 - 1,02 ppm (m, 10 H, CH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 25,4 ppm (C^4H_2), 25,7 ppm ($\text{C}^{3/5}\text{H}_2$), 36,1 ppm ($\text{C}^{2/6}\text{H}_2$), 56,1 ppm (C^1H).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2660 m, 2500 vw, 2357 vw, 2225 vw, 2125 vw, 2047 vw, 1634 w, 1599 w, 1343 s, 1250 s, 1206 vw, 1181 m, 1156 s, 1125 s, 1101 s, 1055 vs, 1026 m, 970 s, 916 w, 889 s, 843 s, 802 m, 782 m, 625 vw, 584 m, 484 m, 458 m, 401 w, 378 m (νGaN_3), 350 m, 291 w, 261 w.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 429 (45) (GaN^cHex_2)⁺, 248 (100) ($\text{GaN}^c\text{Hex}_2 - \text{H}$)⁺, 180 (13) (N^cHex_2)⁺, 98 (31) (HN^cHex)⁺, 69 (4) (Ga)⁺.

In(N^cHex_2)₃ (18)

1,79 g (9,56 mmol) LiN^cHex_2 werden in 50 mL THF gelöst und bei -60 °C unter Rühren mit einer Lösung von 0,53 g (2,39 mmol) InCl_3 in 60 mL Toluol versetzt. Die Reaktionsmischung wird langsam auf 20 °C erwärmt, eingeengt und mit 50 mL Toluol aufgenommen. Dabei fällt das gebildete LiCl aus und wird abfiltriert. Das Filtrat wird bei -30 °C gelagert. Nach 1 d fallen farblose Kristalle von **18** aus, die vorsichtig im Argonstrom getrocknet werden. Ausbeute: 0,63 g (40% d. Th.; erneutes Einengen der Mutterlauge liefert weiteres Kristallmaterial); Schmp. 97 °C (Zers.).

Elementaranalyse: $\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{InN}_3$ (655,76):

Analyse	C	H	N
berechnet [%]	65,94	10,14	6,41
gefunden [%]	65,85	9,99	6,48

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): 1,05 – 2,14 ppm (m, 10 H, CH_2), 3,26 ppm (m, 1 H, NCH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): 27,2 ppm (C^4H_2), 27,3 ppm ($\text{C}^{3/5}\text{H}_2$), 39,6 ppm ($\text{C}^{2/6}\text{H}_2$), 59,5 ppm (C^1H).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2661 s, 2589 m, 1362 s, 1342 s, 1258 s, 1242 s, 1179 s, 1146 s, 1111 s, 1093 s, 1048 s, 1026 s, 987 m, 962 s, 918 m, 888 s, 844 s, 799 m, 781 m, 726 m, 694 m, 617 s, 576 m, 480 m, 476 m, 434 m, 368 m (νInN_3), 336 w, 249 w, 235 w.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 181 (18) (HN^cHex_2)⁺, 138 (100) (NC_9H_{16})⁺, 98 (4) (HN^cHex)⁺, 83 (4) (C_6H_{11})⁺, 56 (45) (C_4H_8)⁺, 44 (10) (NC_2H_6)⁺.

[Li(THF)₄][Al{N(CH₂Ph)₂}₄] (19)

15,78 g (80 mmol) HN(CH₂Ph)₂ werden in 20 mL ⁿPentan gelöst und 50 mL einer 1,6 M ⁿBuLi-Lösung in ⁿHexan bei -30 °C zugetropft. Die rote Suspension ([N(CHPh)₂]⁻-Ion) wird mit einer Mischung von Toluol und THF rührfähig gehalten, auf 20 °C erwärmt und 2 h nachgerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 2,63 g (19,7 mmol) AlCl₃, gelöst in 10 mL ⁿPentan und 40 mL THF, unter Rühren versetzt, wodurch sich im Laufe des Zutropfens eine rote, ölige Phase mit Feststoff ausbildet. Das Gemenge wird 1 h unter Rückfluß erhitzt, die überstehende klare, rote Lösung und verworfen und die ölige Phase im Vakuum getrocknet. Der rote Rückstand wird mit 100 mL Toluol suspendiert, in eine Extraktionsfritte überführt und so lange mit Toluol extrahiert, bis nur noch farbloses LiCl auf der Fritte verbleibt. Beim Abkühlen auf 50 °C scheiden sich aus der tiefroten Lösung große, farblose Einkristalle ab, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden. Nach Einengen der Mutterlauge kann weiteres Kristallmaterial gewonnen werden. Das Produkt wird im Argonstrom getrocknet. Ausbeute: 6,26 g (29% d.Th.); Schmp. 141 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C₇₂H₈₈AlLiN₄O₄ (1107,43):

Analyse	C	H	N	Li	Al
berechnet [%]	78,09	8,01	5,06	0,63	2,44
gefunden [%]	78,28	8,27	5,17	0,93	2,39

¹H-NMR (THF-d₈): 1,63 ppm (m, 16 H, CH₂, THF), 3,48 ppm (m, 16 H, OCH₂, THF), 4,04 ppm (s, 8 H, NCH₂), 6,81 - 7,30 ppm (m, 20 H, Phenyl-H).

¹³C-NMR (THF-d₈): 25,0 ppm (CH₂, THF), 53,2 ppm (NCH₂), 66,1 ppm (OCH₂, THF), 123,8 ppm (C⁴), 126,2 ppm (C^{3/5}), 128,9 ppm (C^{2/6}), 145,3 ppm (C¹).

²⁷Al-NMR (THF-d₈): 104,7 ppm (W_{1/2} = 130 Hz).

IR (Nujol, cm⁻¹): 2753 m, 2677 vw, 1941 vw, 1872 vw, 1805 vw, 1597 m, 1489 s, 1352 s, 1306 m, 1270 m, 1226 w, 1183 m, 1118 vs, 1086 w, 1071 w, 1041 vs, 947 vs, 908 s, 886 s, 813 m, 752 vs, 700 vs, 674 s, 620 vw, 604 s, 564 s, 494 m, 465 m, 422 s (br, νAlN₄), 385 m (νLiO₄), 365 m (νLiO₄), 265 w.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 530 (1) [LiAl{N(CH₂Ph)₂}₂N(CH₂Ph) - H]⁺, 426 (6) [LiAl{N(CH₂Ph)₂}₂]⁺, 417 (2) [Al{N(CH₂Ph)₂}₂ - 2 H]⁺, 333 (5) [LiAlN(CH₂Ph)₂NCH₂Ph - 2 H]⁺, 222 (6) [AlN(CH₂Ph)₂ - H]⁺, 196 (6) [N(CH₂Ph)₂]⁺, 106 (63) (HNCH₂Ph)⁺, 91 (100) (C₇H₇)⁺.

[Li(THF)₄][Ga{N(CH₂Ph)₂}₄] (20)

5,84 g (29,6 mmol) HN(CH₂Ph)₂ werden in 30 mL THF gelöst und bei -30 °C unter Rühren mit 18,5 mL einer 1,6 M ⁿBuLi-Lösung (ⁿHexan) versetzt. Die rote Suspension wird eine Stunde bei 20 °C nachgerührt und wieder auf -30 °C abgekühlt. Danach werden 1,3 g (7,4 mmol) GaCl₃, gelöst in 30 mL Toluol, unter Rühren zugetropft. Die Reaktionsmischung wird 12 h nachgerührt, filtriert und der Filterkuchen mit 10 mL Toluol gewaschen. Das rotbraune Filtrat wird bei 5 °C gelagert, wobei farblose Nadeln von **20** ausfallen. Nach Einengen der Mutterlauge kann weiteres Produkt gewonnen werden, welches im Argonstrom getrocknet wird.

Ausbeute: 5,34 g (63% d. Th.); Schmp. 114 °C (Zers.).

Elementaranalyse: C₇₂H₈₈GaLiN₄O₄ (1150,17):

Analyse	C	H	N	Li	Ga
berechnet [%]	75,19	7,71	4,87	0,60	6,06
gefunden [%]	74,85	7,40	4,57	0,62	6,20

¹H-NMR (THF-d₈): 1,63 ppm (m, 16 H, CH₂, THF), 3,47 ppm (m, 16 H, OCH₂, THF), 4,03 ppm (s, 8 H, NCH₂), 6,76 - 7,52 ppm (m, 20 H, Phenyl-H).

¹³C-NMR (THF-d₈): 25,0 ppm (CH₂, THF), 54,4 ppm (NCH₂), 66,9 ppm (OCH₂, THF), 123,8 ppm (C⁴), 126,2 ppm (C^{3/5}), 129,0 ppm (C^{2/6}), 145,4 ppm (C¹).

IR (Nujol, cm⁻¹): 2748 w, 2671 w, 2499 w, 2361 vw, 2056 w, 1942 w, 1869 w, 1804 w, 1597 m, 1490 s, 1304 s, 1227 m, 1184 m, 1126 s, 1073 m, 1031 s, 944 s, 888 s, 808 m, 699 vs, 649 m, 600 m, 531 m, 491 m, 464 m, 416 s (br, νGa-N₄, νLi-O₄), 320 m, 282 m, 255 w, 242 w.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 466 (1) [LiGa{N(CH₂Ph)₂]₂ - 2 H]⁺, 196 (14) [N(CH₂Ph)₂]₂⁺, 106 (52) (NCH₂Ph)⁺, 91 (100) (C₇H₇)⁺, 77 (9) (Ph)⁺.

[Li(THF)₄][In{N(CH₂Ph)₂}₄] (21)

2,73 g (3,43 mmol) LiN(CH₂Ph)₂ werden in 50 mL THF gelöst und 0,74 g (3,35 mmol) InCl₃, gelöst in 40 mL THF, unter Rühren bei -60 °C zugetropft. Die rote Färbung der Reaktionslösung ([N(CHPh)₂]⁻-Ion) verändert sich zu gelb. Nach beendetem Zutropfen wird die Reaktionsmischung sofort im Vakuum eingeeengt, mit 50 mL Toluol versetzt und durch Filtration von ausgefallenem LiCl und elementarem In befreit (wenn nicht sofort aufgearbeitet wird, erfolgt rasche Zersetzung zu In). Die nun rote Lösung wird mit 20 mL ⁿPentan versetzt und bei -30 °C gelagert. Es fallen farblose, kleine Kristalle aus, die abfiltriert und mit zwei Portionen ⁿPentan (je 15 mL) gewaschen, und anschließend im Argonstrom vorsichtig getrocknet werden. Ausbeute: 1,97 g (55% d. Th.); Schmp. 88 – 94 °C (Zers.).

Elementaranalyse (Probe verliert bei Manipulation unter Argon durchschnittlich zwei THF-Moleküle): $C_{64}H_{72}InLiN_4O_2$ (1051,06):

Analyse	C	H	N	Li
berechnet [%]	73,14	7,02	5,33	0,66
gefunden [%]	72,91	7,02	5,81	0,79

1H -NMR (THF- d_8): 1,65 ppm (m, 16 H, CH_2 , THF), 3,50 ppm (m, 16 H, OCH_2 , THF), 4,00 ppm (s, 8 H, NCH_2), 6,81 - 7,28 ppm (m, 20 H, Ph-H).

^{13}C -NMR (THF- d_8): 25,6 ppm (CH_2 , THF), 56,6 ppm (NCH_2), 67,6 ppm (OCH_2 , THF), 124,6 ppm (C^4), 127,2 ppm ($C^{3/5}$), 129,3 ppm ($C^{2/6}$), 146,5 ppm (C^1).

IR (Nujol, cm^{-1}): 2743 w, 2677 w, 1940 w, 1868 w, 1804 w, 1596 m, 1346 s, 1303 m, 1259 w, 1223 w, 1177 m, 1156 vw, 1123 s, 1075 m, 1039 s, 1021 s, 978 vw, 938 s, 906 s, 891 s, 805 m, 695 vs, 638 m, 599 m, 519 m, 490 w, 461 w, 408 m (br, νInN_4 , νLiO_4), 310 w, 251 w.

EI-MS, m/z (rel. Int. in %): 196 (9) $[N(CH_2Ph)_2]^+$, 106 (73) $(HNCH_2Ph)^+$, 91 (100) $(C_7H_7)^+$, 77 (4) $(Ph)^+$.

V Anhang

Tabelle 52: Kristallographische Daten von $[\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_3]_4$ (1)

Meßgerät	Flächendetektor System Stoe IPDS
Strahlung	MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	$\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{O}_{14}\text{Al}_4$
Formelmasse ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1393,50
Kristallabmessungen (mm)	$0,54 \cdot 0,54 \cdot 0,3$
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1195,3(1); 1448,5(1); 2323,0(2)
α ; β ; γ (°)	82,18(1); 77,27(1); 73,55(1)
Zellvolumen ($\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	3750,9(5)
Kristallsystem; Raumgruppe	triklin; PT (Nr. 2 [126])
Z	2
$d_{\text{röntg.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,234
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (cm^{-1})	numerisch; 1,2
Meßbereich $2\Theta_{\text{max}}$ (°)	52,05
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-14 \leq h \leq 14$; $-17 \leq k \leq 17$; $-28 \leq l \leq 28$
gemessene Reflexe	35681
unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0643$)	13682
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R_1	6024
Parameter	929
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL [130])
Strukturverfeinerung gegen F^2	(SHELXL-97 [129])
R_1	0,0435
wR_2 (alle Daten)	0,0985
mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0376 \cdot P)^2]$	
und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
max. Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$) $\cdot 10^{-6}$	0,36

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 53: Kristallographische Daten von [^cHexOAl{Al(O^cHex)₄}₂] (2)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	CuK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₅₄ H ₉₉ O ₉ Al
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	973,31
Kristallabmessungen (mm)	0,3 · 0,3 · 0,2
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1143,3(1); 2045,5(3); 2450,1(2)
β (°)	91,18(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	5729(1)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; P2 ₁ /n (Nr. 14 [126])
Z	4
d _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,128
Meßtemperatur (K)	203
Absorptionskorrektur; μ _{CuKα} (cm ⁻¹)	empirisch; 10,0
Meßbereich (°)	5,6 < 2Θ < 120,0
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-12 ≤ h ≤ 0; 0 ≤ k ≤ 22; -27 ≤ l ≤ 27
Scanbreite (°); Scanmodus	0,5 + 0,23 · tgΘ; ω-scan
gemessene Reflexe	9267
unabhängige Reflexe (R _{int} = 0,0622)	8481
Meßwerte mit F _o > 4σ(F _o) für R ₁	4483
Parameter	596
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL [130])
Strukturverfeinerung gegen F ²	(SHELXL-97 [129])
R ₁	0,0868
wR ₂ (alle Daten)	0,2488
mit w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,1116 · P) ² + 4,66]	
und P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	
max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	0,42

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 54: Kristallographische Daten von $[\{\text{Cs}(\text{THF})_2\}\{\text{Cs}(\text{THF})\}\{\text{Al}(\text{O}^c\text{Hex})_4\}_2]_n$ (3)

Meßgerät	Flächendetektor System Stoe IPDS
Strahlung	MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₆₀ H ₁₁₂ Al ₂ Cs ₂ O ₁₁
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	1329,31
Kristallabmessungen (mm)	0,22 · 0,11 · 0,07
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	3445,1(3); 1380,2(1); 1446,2(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	6876,6(9)
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch; Pnna (Nr. 52 [126])
Z	4
d _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,284
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (cm ⁻¹)	numerisch; 11,4
Meßbereich 2 Θ_{max} (°)	52,02
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-42 ≤ h ≤ 42; -16 ≤ k ≤ 16; -16 ≤ l ≤ 17
gemessene Reflexe	35824
unabhängige Reflexe (R _{int} = 0,1853)	6691
Meßwerte mit F _o > 4 σ (F _o) für R ₁	1712
Parameter	341
Strukturlösung	
Strukturverfeinerung gegen F ²	(SHELXL-97 [129])
R ₁	0,0496
wR ₂ (alle Daten)	0,1386
mit w = 1/[$\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,0498 \cdot \text{P})^2$]	
und P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	
max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	0,44

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 55: Kristallographische Daten von $[\text{Li}_2(\text{THF})_2\text{Cl}\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}]_n$ (4)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	CuK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{AlClLi}_2\text{O}_6$
Formelmasse ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	512,19
Kristallabmessungen (mm)	$0,4 \cdot 0,4 \cdot 0,15$
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1813,0(1); 912,2(1); 1881,3(2)
β (°)	91,90(1)
Zellvolumen ($\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	3109,6(1)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; I2/a (Nr. 15 [126])
Z	4
$d_{\text{röntg.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,096
Meßtemperatur (K)	203
Absorptionskorrektur; $\mu_{\text{CuK}\alpha}$ (cm^{-1})	empirisch; 16,06
Meßbereich (°)	$5,6 < 2\Theta < 120,0$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-21 \leq h \leq 28; -10 \leq k \leq 0; -20 \leq l \leq 0$
Scanbreite (°); Scanmodus	$0,65 + 0,22 \cdot \tan\Theta$; ω -scan
gemessene Reflexe	2569
unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0211$)	2311
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R_1	2015
Parameter	157
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [128])
Strukturverfeinerung gegen F^2	(SHELXL-97 [129])
R_1	0,0462
wR_2 (alle Daten)	0,2488
mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0691 \cdot P)^2 + 3,81 \cdot P]$	
und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
max. Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$) $\cdot 10^{-6}$	0,31

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 56: Kristallographische Daten von $[\text{Li}_4(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Cl}(\text{THF})_3]_2 \cdot \text{THF}$ (5)

Meßgerät	Flächendetektor System Stoe IPDS
Strahlung	MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	$\text{C}_{52}\text{H}_{110}\text{LiO}_{13}\text{Cl}_2$
Formelmasse ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1069,82
Kristallabmessungen (mm)	$0,62 \cdot 0,58 \cdot 0,42$
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1137,5(1); 1597,6(1); 1870,7(1)
β (°)	97,17(1)
Zellvolumen ($\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	3373,0(4)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; $\text{P2}_1/\text{n}$ (Nr. 14 [126])
Z	2
$d_{\text{röntg.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,053
Meßtemperatur (K)	203
Absorptionskorrektur; μ_{MoK_α} (cm^{-1})	numerisch; 1,053
Meßbereich $2\Theta_{\text{max}}$ (°)	51,81
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-13 \leq h \leq 13$; $-19 \leq k \leq 19$; $-22 \leq l \leq 22$
gemessene Reflexe	26564
unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0372$)	6351
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R_1	4442
Parameter	353
Strukturlösung	Patterson-Methode (SHELXTL-PLUS [128])
Strukturverfeinerung gegen F^2	(SHELXL-97 [129])
R_1	0,0508
wR_2 (alle Daten)	0,1569
mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1027 \cdot P)^2]$ und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
max. Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$) $\cdot 10^{-6}$	0,35

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 57: Kristallographische Daten von $\{[(\text{THF})_2\text{Li}]_2\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}\}[\text{InCl}_4]$ (6)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{AlCl}_4\text{InLi}_2\text{O}_8$
Formelmasse ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	878,38
Kristallabmessungen (mm)	$0,33 \cdot 0,1 \cdot 0,05$
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1849,0(2); 900,8(1); 1507,0(2)
β (°)	115,29(1)
Zellvolumen ($\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	2269,5(5)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; C2 (Nr. 5 [126])
Z	2
$d_{\text{röntg.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,258
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; μ_{MoK_α} (cm^{-1})	empirisch; 8,1
Meßbereich (°)	$4,8 < 2\Theta < 50,0$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-21 \leq h \leq 19$; $-9 \leq k \leq 10$; $0 \leq l \leq 17$
Scanbreite (°); Scanmodus	$0,75 + 0,63 \cdot \text{tg}\Theta$; ω -scan
gemessene Reflexe	4202
unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0714$)	3784
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R_1	1784
Parameter	219
Strukturlösung	Patterson-Methode (SHELXTL-PLUS [128])
Strukturverfeinerung gegen F^2	(SHELXL-97 [129])
Flack-Parameter	-0,03(7)
R_1	0,0722
wR_2 (alle Daten)	0,1662
mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0576 \cdot P)^2]$	
und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
max. Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$) $\cdot 10^{-6}$	0,46

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 58: Kristallographische Daten von $\{[(\text{THF})_2\text{Li}]_2\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}\}[\text{FeCl}_4]$ (7)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	CuK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	$\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{AlCl}_4\text{FeLi}_2\text{O}_8$
Formelmasse ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	819,40
Kristallabmessungen (mm)	$0,55 \cdot 0,5 \cdot 0,08$
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1850,2(1); 896,2(1); 1493,6(1)
β (°)	115,36(1)
Zellvolumen ($\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	2238,0(4)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; C2 (Nr. 5 [126])
Z	2
$d_{\text{röntg.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,216
Meßtemperatur (K)	203
Absorptionskorrektur; $\mu_{\text{CuK}\alpha}$ (cm^{-1})	empirisch; 54,1
Meßbereich (°)	$6,6 < 2\Theta < 120,0$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-20 \leq h \leq 19; -10 \leq k \leq 10; 0 \leq l \leq 16$
Scanbreite (°); Scanmodus	$0,6 + 0,61 \cdot \tan\Theta$; ω -scan
gemessene Reflexe	3691
unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0816$)	3189
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R_1	1789
Parameter	220
Strukturlösung	Koordinaten der isotypen Indium-Verbindung 5
Strukturverfeinerung gegen F^2	(SHELXL-97 [129])
Flack-Parameter	0,0(1)
R_1	0,0626
wR_2 (alle Daten)	0,1677
mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0875 \cdot P)^2]$	
und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
max. Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$) $\cdot 10^{-6}$	0,31

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 59: Kristallographische Daten von $[\text{Li}\{\text{Al}(\text{OCH}_2\text{Ph})_4\}]_n$ (8)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	CuK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{AlLiO}_4$
Formelmasse ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	462,45
Kristallabmessungen (mm)	$0,37 \cdot 0,09 \cdot 0,05$
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1415,8(2); 543,9(1); 1621,3(2)
β (°)	90,73(1)
Zellvolumen ($\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	1248,4(3)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; I2 (Nr. 5 [126])
Z	2
$d_{\text{röntg.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,23
Meßtemperatur (K)	203
Absorptionskorrektur; $\mu_{\text{CuK}\alpha}$ (cm^{-1})	empirisch; 9,6
Meßbereich (°)	$8,2 < 2\Theta < 120,0$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-15 \leq h \leq 15$; $-6 \leq k \leq 6$; $-18 \leq l \leq 18$
Scanbreite (°); Scanmodus	$0,53 + 0,26 \cdot \tan\Theta$; ω -scan
gemessene Reflexe	2115
unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0579$)	1825
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R_1	1241
Parameter	156
Strukturlösung	Direkte Methoden (SIR-92 [131])
Strukturverfeinerung gegen F^2	(SHELXL-97 [129])
Flack-Parameter	0,06(10)
R_1	0,0711
wR_2 (alle Daten)	0,1427
mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0343 \cdot P)^2]$	
und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
max. Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$) $\cdot 10^{-6}$	0,24

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 60: Kristallographische Daten von $\{[(\text{Diglyme})\text{Li}]\{\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_4\}\}$ (9)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	CuK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	$\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{AlLiO}_7$
Formelmasse ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	460,55
Kristallabmessungen (mm)	$0,39 \cdot 0,39 \cdot 0,2$
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1825,0(3); 1612,1(3); 1004,3(3)
Zellvolumen ($\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	2955(1)
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch; Pnma (Nr. 62 [126])
Z	4
$d_{\text{röntg.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,035
Meßtemperatur (K)	213
Absorptionskorrektur; μ_{CuK_α} (cm^{-1})	empirisch; 8,6
Meßbereich ($^\circ$)	$4,8 < 2\Theta < 130,0$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$0 \leq h \leq 21$; $-18 \leq k \leq 0$; $-11 \leq l \leq 11$
Scanbreite ($^\circ$); Scanmodus	$0,65 + 0,22 \cdot \tan\Theta$; ω -scan
gemessene Reflexe	4274
unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0858$)	2469
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R_1	1892
Parameter	202
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL-PLUS [128])
Strukturverfeinerung gegen F^2	(SHELXL-97 [129])
R_1	0,0959
wR_2 (alle Daten)	0,3585
mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,2 \cdot P)^2]$ und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
max. Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$) $\cdot 10^{-6}$	0,53

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 61: Kristallographische Daten von [Li(Diglyme)₂][{CoCl₂}{Al(O^tBu)₄}] (9a)

Meßgerät	Flächendetektor System Stoe IPDS
Strahlung	MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₂₈ H ₆₄ AlCl ₂ CoLiO ₁₀
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	724,56
Kristallabmessungen (mm)	0,77 · 0,45 · 0,44
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1097,6(1); 1103,7(1); 1763,8(2)
α; β; γ (°)	83,51(1); 75,69(1); 82,29(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	2044,6(1)
Kristallsystem; Raumgruppe	triklin; PT (Nr. 2 [126])
Z	2
d _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,177
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; μ _{CuKα} (cm ⁻¹)	numerisch; 6,1
Meßbereich 2Θ _{max} (°)	52,06
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-13 ≤ h ≤ 13; -13 ≤ k ≤ 13; -21 ≤ l ≤ 21
gemessene Reflexe	20304
unabhängige Reflexe (R _{int} = 0,0484)	7468
Meßwerte mit F _o > 4σ(F _o) für R ₁	4889
Parameter	405
Strukturlösung	Direkte Methoden in P1 (SIR-92 [126]); dann Transformation in PT
Strukturverfeinerung gegen F ²	(SHELXL-97 [129])
R ₁	0,0372
wR ₂ (alle Daten)	0,0929
mit w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0506 · P) ²]	
und P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	
max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	0,33

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 62: Kristallographische Daten von $[\{(THF)Li\}_2\{(THF)_2Li\}\{Ga(BINOLat)_3\}]_2 \cdot 2Toluol$ (10)

Meßgerät	Flächendetektor System Stoe IPDS
Strahlung	MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₉₀ H ₈₄ GaLi ₃ O ₁₀
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	1416,19
Kristallabmessungen (mm)	0,42 · 0,2 · 0,2
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	2624,5(2); 1505,6(1); 1999,0(1)
β (°)	105,63(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	7606,9 (9)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; C2 (Nr. 5 [126])
Z	4
D _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,237
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; $\mu_{MoK_{\alpha}}$ (cm ⁻¹)	numerisch; 4,2
Meßbereich $2\Theta_{max}$ (°)	52,0
Gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-32 \leq h \leq 32$; $-18 \leq k \leq 18$; $-24 \leq l \leq 24$
Gemessene Reflexe	30002
Unabhängige Reflexe ($R_{int} = 0,1014$)	14706
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R_1	8841
Parameter	920
Strukturlösung	Patterson-Methode (SHELXTL-PLUS [128])
Strukturverfeinerung gegen F^2	(SHELXL-97 [129])
Flack-Parameter	0,04(2)
R_1	0,0997
WR ₂ (alle Daten)	0,2822
Mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1715 \cdot P)^2]$	
Und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
Max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	1,15

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 63: Kristallographische Daten von $\{[(\text{THF})\text{Li}]_2\{(\text{THF})_2\text{Li}\}\{\text{In}(\text{BINOLat})_3\}\}_2 \cdot \{[(\text{THF})\text{Li}]\{(\text{THF})_2\text{Li}\}\{\text{In}(\text{BINOLat})_3\}\} \cdot 8\text{Toluol} (11)$

Meßgerät	Flächendetektor System Stoe IPDS
Strahlung	MoK $_{\alpha}$ -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₂₈₈ H ₂₇₆ In ₃ Li ₉ O ₃₁
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	4640,24
Kristallabmessungen (mm)	0,41 · 0,29 · 0,13
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1533,2(2); 1541,3(2); 2926,2(3)
α ; β ; γ (°)	83,70(1); 77,53(1); 62,44(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	5985(1)
Kristallsystem; Raumgruppe	triklin; P1 (Nr. 1 [126])
Z	1
d _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,287
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; $\mu_{\text{MoK}\alpha}$ (cm ⁻¹)	numerisch; 3,6
Meßbereich 2 Θ_{max} (°)	52,07
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-18 ≤ h ≤ 18; -18 ≤ k ≤ 19; -36 ≤ l ≤ 35
gemessene Reflexe	49591
unabhängige Reflexe (R _{int} = 0,1113)	39779
Meßwerte mit F _o > 4 σ (F _o) für R ₁	17026
Parameter	2503
Strukturlösung	Patterson-Methode (SHELTXL-PLUS [128])
Strukturverfeinerung gegen F ²	(SHELXL-97 [129])
Flack-Parameter	0,01(2)
R ₁	0,0823
wR ₂ (alle Daten)	0,2078
mit w = 1/[$\sigma^2(\text{F}_o^2) + (0,076 \cdot \text{P})^2$]	
und P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	
max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	0,91

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 64: Kristallographische Daten von [GaCl₃(HNⁱPr₂)] (12)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₆ H ₁₅ GaN
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	277,27
Kristallabmessungen (mm)	0,45 · 0,45 · 0,15
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1457,6(1); 1074,6(1); 1513,0(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	2310,3(3)
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch; Pbca (Nr. 61 [126])
Z	8
d _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,594
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; μ _{MoKα} (cm ⁻¹)	empirisch; 30,2
Meßbereich (°)	4,8 < 2Θ < 50,0
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-17 ≤ h ≤ 3; -12 ≤ k ≤ 0; -17 ≤ l ≤ 17
Scanmodus; Scanbreite (°)	ω-Scan; 0,72 + 0,5 · tgΘ
gemessene Reflexe	2377
unabhängige Reflexe (R _{int} = 0,0177)	2020
Meßwerte mit F _o > 4σ(F _o) für R ₁	1467
Parameter	160
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97 [127])
Strukturverfeinerung gegen F ²	(SHELXL-97 [129])
R ₁	0,0358
wR ₂ (alle Daten)	0,0898
mit w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0448 · P) ² + 2,1 · P]	
und P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	
max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	0,37

Die H-Atome wurden frei verfeinert.

Tabelle 65: Kristallographische Daten von $[\text{InCl}_3\{\text{HN}(\text{CH}_2\text{Ph})_2\}_2]$ (13)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{Cl}_3\text{N}_2\text{In}$
Formelmasse ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	615,74
Kristallabmessungen (mm)	$0,3 \cdot 0,3 \cdot 0,07$
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	3058,0(3); 716,7(1); 1234,0(1)
Zellvolumen ($\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	2704,5(5)
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch; Pbcn (Nr. 60 [126])
Z	4
$d_{\text{röntg.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,512
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; μ_{MoK_α} (cm^{-1})	empirisch; 11,9
Meßbereich ($^\circ$)	$5,84 < 2\Theta < 50,0$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-26 \leq h \leq 28; 0 \leq k \leq 8; 0 \leq l \leq 14$
Scanbreite ($^\circ$); Scanmodus	$2,09 + 0,66 \cdot \text{tg}\Theta$; ω -scan
gemessene Reflexe	4228
unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,1392$)	2708
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R_1	914
Parameter	159
Strukturlösung	Patterson-Methode (SHELXTL-PLUS [128])
Strukturverfeinerung gegen F^2	(SHELXL-97 [129])
R_1	0,0866
wR_2 (alle Daten)	0,1515
mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0217 \cdot P)^2]$	
und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
max. Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$) $\cdot 10^{-6}$	0,86

Tabelle 66: Kristallographische Daten von [Li(THF)₄][Hal{(NPh₂)₃}] (14)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₅₂ H ₆₃ AlLiN ₃ O ₄
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	828,00
Kristallabmessungen (mm)	0,6 · 0,25 · 0,2
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1053,3(2); 2627,8(7); 1725,8(3)
β (°)	99,05(2)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	4717(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; P2 ₁ /n (Nr. 14 [126])
Z	4
d _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,166
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; μ _{MoKα} (cm ⁻¹)	empirisch; 0,9
Meßbereich (°)	4,6 < 2Θ < 50,0
gemessener Bereich des reziproken Raumes	0 ≤ h ≤ 12; -31 ≤ k ≤ 0; -20 ≤ l ≤ 20
Scanmodus; Scanbreite (°)	ω-scan; 0,61 + 0,6 · tanΘ
gemessene Reflexe	8997
unabhängige Reflexe (R _{int} = 0,0446)	8294
Meßwerte mit F _o > 4σ(F _o) für R ₁	2864
Parameter	568
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL [130])
Strukturverfeinerung gegen F ²	(SHELXL-97 [129])
R ₁	0,0947
wR ₂ (alle Daten)	0,2592
mit w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0988 · P) ²]	
und P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	
max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	0,26

Die Lagen der H-Atome (außer H1) wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert. H1 wurde frei verfeinert.

Tabelle 67: Kristallographische Daten von [Li(DME)₃][HAl{N(CH₂Ph)₂}]₃ (15)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₅₄ H ₇₃ AlLiN ₃ O ₆
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	894,11
Kristallabmessungen (mm)	0,4 · 0,4 · 0,3
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	2352,7(4); 1365,4(2); 1660,5(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	5334(1)
Kristallsystem; Raumgruppe	orthorhombisch; Pna2 ₁ (Nr. 33[126])
Z	4
d _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,113
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; μ _{MoKα} (cm ⁻¹)	empirisch; 0,9
Meßbereich (°)	4,6 < 2Θ < 50,0
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-20 ≤ h ≤ 27; -12 ≤ k ≤ 16; -15 ≤ l ≤ 19
Scanbreite (°); Scanmodus	0,68 + 0,58 · tgΘ; ω-scan
gemessene Reflexe	9175
unabhängige Reflexe (R _{int} = 0,0454)	8308
Meßwerte mit F _o > 4σ(F _o) für R ₁	3500
Parameter	567
Strukturlösung	Patterson-Methode (SHELXTL-PLUS [128])
Strukturverfeinerung gegen F ²	(SHELXL-97 [129])
Flack-Parameter	-0,1(1)
R ₁	0,0978
wR ₂ (alle Daten)	0,3011
mit w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,141 · P) ²]	
und P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	
max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	0,49

Die Lagen der H-Atome (außer H1) wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert. H1 wurde frei verfeinert.

Tabelle 68: Kristallographische Daten von $[(\text{THF})_3\text{Li}]\{\text{H}_2\text{Al}(\text{N}^{\text{C}}\text{Hex}_2)_2\} \cdot 0,5\text{Toluol}$ (16)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	CuK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	$\text{C}_{39,5}\text{H}_{74}\text{AlLiN}_2\text{O}_3$
Formelmasse ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	658,95
Kristallabmessungen (mm)	$0,6 \cdot 0,5 \cdot 0,4$
Zellkonstanten	
a = b; c (pm)	1992,0(1); 2129,7(1)
Zellvolumen ($\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	8450,8(7)
Kristallsystem; Raumgruppe	tetragonal; $\text{P}\bar{4}2_1\text{c}$ (Nr. 114 [126])
Z	8
$d_{\text{röntg.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,033
Meßtemperatur (K)	213
Absorptionskorrektur; $\mu_{\text{CuK}\alpha}$ (cm^{-1})	empirisch; 6,7
Meßbereich ($^\circ$)	$6,0 < 2\Theta < 120,0$
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-22 \leq h \leq 3$; $-22 \leq k \leq 22$; $-23 \leq l \leq 23$
Scanbreite ($^\circ$); Scanmodus	$0,97 + 0,31 \cdot \text{tg}\Theta$; ω -scan
gemessene Reflexe	8576
unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,0549$)	4443
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R_1	3349
Parameter	429
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL [130])
Strukturverfeinerung gegen F^2	(SHELXL-97 [129])
Flack-Parameter	0,09(1)
R_1	0,0853
wR_2 (alle Daten)	0,2542
mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1642 \cdot P)^2 + 3,6 \cdot P]$	
und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
max. Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$) $\cdot 10^{-6}$	0,24

Die Lagen der H-Atome ausgenommen H1 und H2 wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert. H1 und H2 wurden frei verfeinert.

Tabelle 69: Kristallographische Daten von Ga(N^cHex₂)₃ (17)

Meßgerät	CAD4-Vierkreisdiffraktometer (Enraf-Nonius)
Strahlung	CuK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₃₆ H ₆₆ GaN ₃
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	610,66
Kristallabmessungen (mm)	0,6 · 0,17 · 0,08
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	984,8(1); 985,7(1); 1034,0(1)
α; β; γ (°)	72,36(1); 78,31(1); 62,81(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	848,4(2)
Kristallsystem; Raumgruppe	triklin; P1 (Nr. 1 [126])
Z	1
d _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,195
Meßtemperatur (K)	203
Absorptionskorrektur; μ _{CuKα} (cm ⁻¹)	empirisch; 13,0
Meßbereich (°)	7,0 < 2Θ < 120,0
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-11 ≤ h ≤ 11; -11 ≤ k ≤ 11; -11 ≤ l ≤ 11
Scanbreite (°); Scanmodus	0,78 + 0,41 · tgΘ; ω-scan
gemessene Reflexe	5268
unabhängige Reflexe (R _{int} = 0,0252)	4935
Meßwerte mit F _o > 4σ(F _o) für R ₁	4661
Parameter	378
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXTL [130])
Strukturverfeinerung gegen F ²	(SHELXL-97 [129])
R ₁	0,073
wR ₂ (alle Daten)	0,2032
mit w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,1198 · P) ² + (1,95 · P)]	
und P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	
max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	1,15

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 70: Kristallographische Daten von $\text{In}(\text{N}^{\text{C}}\text{Hex}_2)_3$ (18)

Meßgerät	Flächendetektor System Stoe IPDS
Strahlung	MoK_α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	$\text{C}_{36}\text{H}_{66}\text{InN}_3$
Formelmasse ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	655,76
Kristallabmessungen (mm)	$0,21 \cdot 0,21 \cdot 0,2$
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	987,0(2); 1047,7(1); 1748,9(2)
α ; β ; γ (°)	102,72(2); 96,03(2); 100,28(2)
Zellvolumen ($\text{pm}^3 \cdot 10^6$)	1716,1(4)
Kristallsystem; Raumgruppe	triklin; PT (Nr. 2 [126])
Z	2
$d_{\text{röntg.}}$ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1,269
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; μ_{MoK_α} (cm^{-1})	numerisch; 7,2
Meßbereich $2\Theta_{\text{max}}$ (°)	51,48
gemessener Bereich des reziproken Raumes	$-12 \leq h \leq 12$; $-12 \leq k \leq 12$; $-21 \leq l \leq 21$
gemessene Reflexe	16519
unabhängige Reflexe ($R_{\text{int}} = 0,11$)	6108
Meßwerte mit $F_o > 4\sigma(F_o)$ für R_1	3642
Parameter	362
Strukturlösung	Direkte Methoden (SHELXS-97 [127])
Strukturverfeinerung gegen F^2	(SHELXL-97 [129])
R_1	0,0597
wR_2 (alle Daten)	0,1499
mit $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0702 \cdot P)^2]$ und $P = [\max(F_o^2, 0) + 2 \cdot F_c^2]/3$	
max. Restelektronendichte ($\text{e} \cdot \text{pm}^{-3}$) $\cdot 10^{-6}$	0,98

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 71: Kristallographische Daten von [Li(THF)₄][Al{N(CH₂Ph)₂}₄] (19)

Meßgerät	Flächendetektor System Stoe IPDS
Strahlung	MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₇₂ H ₈₈ AlLiN ₄ O ₄
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	1107,43
Kristallabmessungen (mm)	0,56 · 0,2 · 0,15
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1283,5(1); 2572,5(2); 1968,8(1)
β (°)	92,83(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	6492,7(8)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; Cc (Nr. 9 [126])
Z	4
d _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,133
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; μ _{MoKα} (cm ⁻¹)	numerisch; 8,1
Meßbereich 2Θ _{max} (°)	52,13
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-15 ≤ h ≤ 15; -30 ≤ k ≤ 31; -23 ≤ l ≤ 23
gemessene Reflexe	25598
unabhängige Reflexe (R _{int} = 0,0546)	11885
Meßwerte mit F _o > 4σ(F _o) für R ₁	5432
Parameter	636
Strukturlösung	Direkte Methoden (SIR-92 [131])
Strukturverfeinerung gegen F ²	(SHELXL-97 [129])
Flack-Parameter	0,0(2)
R ₁	0,052
wR ₂ (alle Daten)	0,1363
mit w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0618 · P) ²]	
und P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	
max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	0,21

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 72: Kristallographische Daten von [Li(THF)₄][Ga{N(CH₂Ph)₂}₄] (20)

Meßgerät	Flächendetektor System Stoe IPDS
Strahlung	MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₇₂ H ₈₈ GaLiN ₄ O ₄
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	1150,17
Kristallabmessungen (mm)	0,66 · 0,12 · 0,04
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1287,1(1); 2573,9(3); 1964,6(2)
β (°)	93,21(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	6498(1)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; Cc (Nr. 9 [126])
Z	4
d _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,176
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; μ _{MoKα} (cm ⁻¹)	numerisch; 4,7
Meßbereich 2Θ _{max} (°)	52,20
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-15 ≤ h ≤ 15; -31 ≤ k ≤ 31; -23 ≤ l ≤ 24
gemessene Reflexe	25700
unabhängige Reflexe (R _{int} = 0,1489)	11490
Meßwerte mit F _o > 4σ(F _o) für R ₁	3257
Parameter	617
Strukturlösung	Patterson-Methode (SHELTXL-PLUS [128])
Strukturverfeinerung gegen F ²	(SHELXL-97 [129])
Flack-Parameter	-0,04(2)
R ₁	0,0552
wR ₂ (alle Daten)	0,1332
mit w = 1/[σ ² (F _o ²)]	
max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	0,24

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

Tabelle 73: Kristallographische Daten von [Li(THF)₄][In{N(CH₂Ph)₂}₄] (21)

Meßgerät	Flächendetektor System Stoe IPDS
Strahlung	MoK _α -Strahlung, Graphitmonochromator
Formel	C ₇₂ H ₈₈ InLiN ₄ O ₄
Formelmasse (g · mol ⁻¹)	1195,27
Kristallabmessungen (mm)	0,21 · 0,15 · 0,15
Zellkonstanten	
a; b; c (pm)	1283,7(1); 2601,5(2); 1986,5(1)
β (°)	92,34(1)
Zellvolumen (pm ³ · 10 ⁶)	6628,5(8)
Kristallsystem; Raumgruppe	monoklin; Cc (Nr. 9 [126])
Z	4
d _{röntg.} (g · cm ⁻³)	1,198
Meßtemperatur (K)	193
Absorptionskorrektur; μ _{MoKα} (cm ⁻¹)	numerisch; 4,1
Meßbereich 2Θ _{max} (°)	52,26
gemessener Bereich des reziproken Raumes	-15 ≤ h ≤ 15; -31 ≤ k ≤ 31; -24 ≤ l ≤ 23
gemessene Reflexe	26145
unabhängige Reflexe (R _{int} = 0,0833)	12652
Meßwerte mit F _o > 4σ(F _o) für R ₁	6471
Parameter	627
Strukturlösung	Koordinaten der isotypen Al-Verbindung 19
Strukturverfeinerung gegen F ²	(SHELXL-97 [129])
Flack-Parameter	-0,04(2)
R ₁	0,0486
wR ₂ (alle Daten)	0,1075
mit w = 1/[σ ² (F _o ²) + (0,0268 · P) ²]	
und P = [max(F _o ² , 0) + 2 · F _c ²]/3	
max. Restelektronendichte (e · pm ⁻³) · 10 ⁻⁶	0,33

Die Lagen der H-Atome wurden für ideale Positionen berechnet und mit einem gemeinsamen Auslenkungsparameter verfeinert.

VI Literaturverzeichnis

- [1] *Chemistry of Aluminium, Gallium, Indium and Thallium*, A. J. Downs (ed.), Chapman and Hall, London, 1993.
- [2] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gaur, *Metal Alkoxides*; Academic Press: London, 1978 und darin zit. Lit.
- [3] H. Meerwein, B. Bock, B. Kirschner, W. Lenz, A. Migge, *J. Prakt. Chem.* **1936**, 147, 211.
- [4] L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, 6, 627.
- [5] D. A. Atwood, J. A. Jegier, S. Liu, D. Rutherford, R. Wei, R. C. Tucker, *Organometallics* **1999**, 18, 976 und dort zit. Lit.
- [6] a) D. C. Bradley, *Chem. Rev.* **1989**, 89, 1317; b) L. A. Ryabova, *Curr. Top. Mater. Sci.* **1981**, 7, 587; c) B. J. J. Zelinski, D. R. Uhlmann, *J. Phys. Chem. Sol.* **1984**, 45, 1069; d) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *New J. Chem.* 1987, 11, 663; e) J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 757; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 735.
- [7] a) J. R. Oliver in: *Coordination Chemistry of Aluminium*, G. H. Robinson (ed.), VCH Publishers, New York, 1993; b) R. C. Mehrotra, J. V. Singh, *J. Coord. Chem.* **1984**, 13, 273; c) C. D. Chandler, C. Roger, M. J. Hampden-Smith, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 1205; d) L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron*, **1994**, 13, 1181; e) W. G. Van der Sluys, A. P. Sattelberger, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 1027; f) R. C. Mehrotra, A. Singh, S. Sogani, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1643; g) R. C. Mehrotra, A. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta*, **1971**, 5, 127; h) K. G. Caulton, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 965; i) D. C. Bradley, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1972**, 15, 259; j) M. Veith, S. Mathur, C. Mathur, *Polyhedron* **1998**, 17, 1005 und dort zit. Lit.; k) W. Herrmann, N. W. Huber, O. Runte, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2371; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2187; l) R. C. Mehrotra, A. K. Rai, *Polyhedron*, **1991**, 10, 1967.
- [8] H. Meerwein, T. Bersin, *Liebigs Ann. Chem.* **1929**, 476, 113.
- [9] W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **1926**, 39, 138.
- [10] J. G. Oliver, I. J. Worrall, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 1389.
- [11] D. C. Ayres, M. Barnard, M. R. Chambers, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 1385.
- [12] D. C. Ayres, M. Barnard, M. R. Chambers, *J. Chem. Soc. (B)* **1967**, 1389.
- [13] T. N. Huckerby, J. G. Oliver, I. J. Worrall, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **1969**, 5, 749.
- [14] N. Ya. Turova, V. A. Kozunov, A. I. Yanovskii, N. G. Bokii, Yu. T. Struchkov, B. L. Tarnopol'skii, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1979**, 41, 5.

- [15] K. Folting, W. E. Streib, K. G. Caulton, O. Poncelet, L. G. Hubert-Pfalzgraf, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1639.
- [16] N. Ya. Turova, N. I. Kozlova, M. I. Yanovskaya, *Koord. Khim.* **1980**, *6*, 508.
- [17] M. D. Healy, A. R. Barron, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 939; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 921.
- [18] M. D. Healy, M. R. Mason, P. W. Gravelle, S. G. Bott, A. R. Barron, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 441.
- [19] R. H. Cayton, M. H. Chisholm, E. R. Davidson, V. F. DiStasi, P. Du, J. C. Huffmann, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1020.
- [20] J. Pauls, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 270.
- [21] A. I. Yanovskii, N. Y. Turova, N. I. Kozlova, Y. T. Struchkov, *Koord. Khim.* **1987**, *13*, 242.
- [22] O. Kříz, B. Čásenský, A. Lyčka, J. Fusek, S. Heřmánek, *J. Magnet. Res.* **1984**, *60*, 375.
- [23] M. H. Chisholm, J. C. Huffmann, J. L. Wesemann, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1367.
- [24] S. Schulz, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 177.
- [25] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 117.
- [26] M. R. Kopp, T. Kräuter, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 882 und dort zit. Lit.
- [27] S. Heřmánek, J. Fusek, O. Kříz, B. Čásenský, Z. Černý, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42b*, 539.
- [28] J. A. Meese-Marktscheffel, R. Weimann, H. Schumann, J. W. Gilje, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5894.
- [29] D. Clark, D. R. Click, R. V. Hollis, B. L. Scott, J. G. Watkin, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5700.
- [30] T. Kräuter, B. Neumüller, *Chem. Eur. J.* **1997**, *4*, 3.
- [31] R. Scholder, H. Protzer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *340*, 23.
- [32] S. R. Bindal, V. K. Mathur, R. C. Mehrotra, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 863.
- [33] S. Chatterjee, S. R. Bindal, R. C. Mehrotra, *J. Indian Chem. Soc.* **1976**, *53*, 867.
- [34] G. Garg, R. K. Dubey, A. Singh, R. C. Mehrotra, *Polyhedron* **1991**, *15*, 1733.
- [35] R. C. Mehrotra, J. Singh, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1046.
- [36] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, J. G. Stamper, A. C. Sullivan, *Chem. Commun.* 966, **1986**.
- [37] W. Halaska, L. Lochmann, D. Lim, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1968**, *33*, 3245.
- [38] M. G. Stanton, C. B. Allen, R. M. Kissling, A. L. Lincoln, M. R. Gagne, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5981.
- [39] P. Schmidt, L. Lochmann, B. Schneider, *J. Mol. Struct.* **1971**, *9*, 403.
- [40] M. H. Chisholm, S. R. Drake, A. A. Naiini, W. E. Streib, *Polyhedron* **1991**, *10*, 337.
- [41] E. Weiss, N. Alsdorf, H. Kühr, H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 3777.

- [42] M. Veith, *Chem. Rev.* **1990**, 90, 3.
- [43] J. Pauls, B. Neumüller, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [44] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Chapman and Hall, London (1975).
- [45] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. Wiley Interscience, London (1970).
- [46] W. Fieggen, H. Gerding, *Recueil* **1971**, 90, 410.
- [47] J. Trotter, F. W. B. Einstein, D. G. Uck, *Acta Crystallogr.* **1969**, B 25, 603.
- [48] M. A. Khan, D. G. Tuck, *Acta Crystallogr.* **1982**, B 38, 803.
- [49] P. G. Jones, T. Schroeder, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1987**, C43, 357.
- [50] S. Heřmánek, J. Fusek, O. Kríz, B. Čásenský, Z. Černý, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 539.
- [51] H. Nöth, A. Schlegel, J. Knizek, L. Krossing, W. Ponikwar, T. Seifert, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2191.
- [52] B. Neumüller, F. Gahlmann, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1579.
- [53] B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 592, 42.
- [54] H. Bock, R. Beck, Z. Havlas, H. Schödel, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5046.
- [55] J. A. Meese-Marktscheffel, R. E. Cramer, J. W. Gilje, *Polyhedron* **1994**, 13, 1045.
- [56] J. A. Meese-Marktscheffel, R. Fukuchi, M. Kido, G. Tachibana, C. M. Jensen, J. W. Gilje, *Chem. Mater.* **1993**, 5, 757.
- [57] J. Saßmannshausen, R. Riedel, K. B. Pflanz, H. Chmiel, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 7.
- [58] H. C. Brown, R. F. McFarlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 5372.
- [59] A. G. Avent, W. Y. Chen, C. Eaborn, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, *Organometallics* **1996**, 15, 4343.
- [60] M. Veith, H. Wolfanger, V. Huch, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50b, 1130.
- [61] T. J. Barbarich, S. T. Handy, S. M. Miller, O. P. Anderson, P. A. Grieco, S. H. Strauss, *Organometallics* **1996**, 15, 3776.
- [62] M. Veith, S. Mathur, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [63] H. Bock in: *Was kristallisiert wie und warum?* Akademie der Wissenschaften und der Literatur, Franz Steiner Verlag, Stuttgart 1995.
- [64] M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1290; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 109, 1290.
- [65] T. Arai, Y. M. A. Yamada, N. Yamamoto, H. Sasai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1368.
- [66] L. Pu, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2405.
- [67] T. Arai, H. Sasai, K. Yamaguchi, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 441 und dort zit. Lit.

- [68] a) T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 104; b) T. Arai, Y. M. A. Yamada, N. Yamamoto, H. Sasai, M. Shibasaki, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1368; c) T. Iida, N. Yamamoto, S. Matsunaga, H.-G. Woo, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, 37, 2383 und dort zit. Lit.
- [69] H. C. Aspinall, J. L. M. Dwyer, N. Greeves, A. Steiner, *Organometallics* **1999**, 18, 1366.
- [70] T. Arai, H. Sasai, K. Aoe, K. Okamura, T. Date, M. Shibasaki, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 104.
- [71] J. Pauls, S. Chitsaz, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 270.
- [72] B. A. Borgias, S. J. Barclay, K. N. Raymond, *J. Coord. Chem.* **1986**, 15, 109.
- [73] N. Nulc, L. Golic, J. Siftar, *Acta Crystallogr.* **1984**, C 40, 1829.
- [74] C. A. Matsuba, S. J. Rettig, C. Orvig, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, 1809.
- [75] F. Nepveu, F. Jasanada, L. Walz, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 211, 141.
- [76] H. Sasai, T. Suzuki, N. Itoh, K. Tanaka, T. Date, K. Okamura, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 10372.
- [77] G. J. Palenik, K. R. Dymock, *Acta Crystallogr.* **1980**, B 36, 2059.
- [78] H. von Armin, K. Dehnicke, K. Maczek, D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1331.
- [79] a) A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1235; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1208; b) R. L. Wells, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 112, 273; c) A. H. Cowley, R. A. Jones, *Polyhedron*, **1994**, 13, 1149; d) D. M. Hoffmann, *Polyhedron* **1994**, 13, 1169; e) W. R. Nutt, J. S. Blanton, A. M. Boccanfuso, L. A. Silks III, A. R. Garber, J. D. Odom, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4136.
- [80] J. Kouvetakis, J. McMurran, P. Matsunaga, M. O'Keefe, J. L. Hubbard, *J. Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1792.
- [81] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Srivastava, *Metal and Metalloid Amides*, Ellis Horwood, Chichester, 1980.
- [82] R. L. Wells, S. S. Kher, R. A. Baldwin, P. S. White, *Polyhedron* **1994**, 13, 2731.
- [83] A. Dashti, K. Niediek, B. Werner, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 394.
- [84] B. R. Whittlesey, I. P. Ittycheriah, *Acta Crystallogr.* **1994**, C50, 693.
- [85] A. Ahmed, W. Schwarz, J. Weidlein, H. Hess, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 434, 207.
- [86] I. R. Beatty, H. E. Blayden, S. M. Hall, S. N. Jenny, J. S. Ogden, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 666.
- [87] H. W. Roesky, B. Meller-Rehbein, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch.* **1991**, 46b, 1053.

- [88] D. A. Atwood, V. O. Atwood, D. F. Carriker, A. H. Cowley, F. P. Gabbaï, R. A. Jones, M. R. Bond, C. J. Carrano, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 29.
- [89] J. E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter, Berlin, 1988.
- [90] a) T. Kräuter, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 597; b) M. R. Kopp, B. Neumüller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1413.
- [91] C. A. Evans, M. J. Taylor, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1343.
- [92] I. R. Beatty, T. Gilson, G. A. Ozin, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1092.
- [93] E. Wiberg, E. Amberger, *Hydrides of the Elements of the Main Groups I-IV*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- [94] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 1. Aufl., Pergamon, Oxford, 1984; *Chemie der Elemente*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1988 und darin zit. Lit.
- [95] A. E. Finholt, A. C. Bond Jr., H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 1199.
- [96] G. Linti, H. Nöth, P. Rahm, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 1101.
- [97] S. Böck, H. Nöth, P. Rahm, *Z. Naturforsch.* **1988**, 43b, 53.
- [98] G. Beach, E. C. Ashby, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1888.
- [99] A. Kovar, E. C. Ashby, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 893.
- [100] M. L. Montero, H. Wessel, H. W. Roesky, M. Teichert, I. Usón, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 644; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 629.
- [101] A. Heine, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 854.
- [102] N. Sklar, B. Post, *Inorg. Chem.* **1969**, 6, 669.
- [103] E. Zintl, A. Harder, *Z. Phys. Chem. B* **1935**, 28, 478.
- [104] L. Duhamel, J. C. Plaquevent, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3404.
- [105] P. C. Andrews, D. R. Armstrong, D. Baker, R. Mulvey, W. Clegg, L. Horsburgh, P. A. O'Neil, D. Reed, *Organometallics* **1995**, 14, 427.
- [106] G. M. Sheldrick, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2279.
- [107] P. J. Brothers, R. J. Wehmschulte, M. M. Olmstead, K. Ruhlandt-Senge, S. R. Parkin, P. P. Power, *Organometallics*, **1994**, 13, 2792.
- [108] A. Almenningen, G. A. Anderson, F. R. Forgaard, A. Haaland, *Acta Chem. Scand.* **1972**, 26, 2315.
- [109] H. Bürger, J. Cichon, U. Goetze, U. Wannagat, H. J. Wismar, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 33, 1.
- [110] M. A. Petrie, K. Ruhlandt-Senge, H. Hope, P. P. Power, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1993**, 130, 851.
- [111] R. Allmann, W. Henke, P. Krommes, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 162, 283.
- [112] R. Frey, V. D. Gupta, G. Linti, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 1060.

- [113] D. A. Atwood, V. O. Atwood, A. H. Cowley, R. A. Jones, J. L. Atwood, S. G. Bott, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 3251.
- [114] K. M. Waggoner, K. Ruhlandt-Senge, J. R. Wehmschulte, X. He, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 2557.
- [115] V. Shoemaker, D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, 63, 37.
- [116] R. Blom, A. Haaland, *J. Mol. Struct.* **1985**, 129, 1.
- [117] B. Neumüller, *Z. Naturforsch.* **1991**, 43b, 753.
- [118] S. Rings, V. Ischenko, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2000**, 55b, 730.
- [119] M. M. Adrianarison, M. C. Ellerby, I. B. Gorrell, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, D. R. Stanley, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 211.
- [120] C. J. Carrano, A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2709.
- [121] P. Molinie, R. Brec, J. Rouxel, P. Herpin, *Acta Crystallogr.* **1973**, B29, 925.
- [122] R. A. Fischer, A. Miehr, E. Herdtweck, M. R. Mattner, O. Ambacher, T. Metzger, E. Born, S. Weinkauf, C. R. Pulham, S. Parsons, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1353 und dort zit. Lit. b) C. J. Carmalt, A. H. Cowley, R. D. Culp, R. A. Jones, *Chem. Commun.* **1996**, 1453.
- [123] J. Kim, S. G. Bott, D. M. Hoffman, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 3835.
- [124] H. Schmidbaur in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, G. Brauer (Hrsg.), Band II, Enke Verlag, Stuttgart 1981, S. 852 ff.
- [125] H. Lux in: *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, G. Brauer (Hrsg.), Band III, Enke Verlag, Stuttgart 1981, S. 1641.
- [126] *International Tables for Crystallography*, 2. Aufl. Kluwer Academic Publisher, Dordrecht, 1989, Bd A.
- [127] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, Göttingen 1997.
- [128] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-PLUS*, Release 4.2 for Siemens R3 Crystallographic Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI), 1990.
- [129] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, Göttingen 1997.
- [130] G. M. Sheldrick, *SHELXTL*, Release 5.05/VMS for Siemens R3 Crystallographic Systems, Siemens Analytical X-Ray Instruments Inc., Madison (WI), 1996.
- [131] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *SIR-92*, Bari, Perugia, Rom, 1992.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum April 1998 bis November 2000 im Arbeitskreis von Prof. Dr. B. Neumüller angefertigt.

Meinem Doktorvater gilt mein Dank für die Vorgabe des Themas und dessen selbständiger Bearbeitung, sowie der steten Anerkennung meiner Leistungen und Forschungsergebnisse. Der raschen, kritischen Durchsicht meiner Arbeit durch ihn und den Zweitgutachter Prof. Dr. W. Petz verdanke ich die Promotion noch in diesem Jahrtausend.

Bei allen Angehörigen und ehemaligen Mitarbeitern der Arbeitskreise Neumüller, Dehnicke und Petz bedanke ich mich für ein hilfreiches Miteinander während meiner Zeit als Doktorand.

Insbesondere meiner persischen Kollegin Soheila Chitsaz danke ich für aufmunternde Worte und fremdsprachliche Nachhilfe, den Herren Armin Dietrich, Thorsten Gröb und Christian Kutschera für Gesprächsrunden um die wirklich bewegenden Dinge des Lebens.

Eine tragende Säule meiner praktischen Tätigkeit bildete die Zusammenarbeit mit den zentralen Einrichtungen des Fachbereiches Chemie. Allen fleißigen Mitarbeitern sei an dieser Stelle gedankt.

Nicht unerwähnt bleiben sollen auch meine ehemaligen PraktikantInnen Jennifer Padfield, Dagmar Skiba, Falk Sittner, Friederike Grolle und Mirjam Kratzer, welche alle nach ihren eigenen Fähigkeiten zum Gelingen dieses Werkes beigetragen haben.

Nur in der Reihenfolge zuletzt richtet sich mein Dank an meine Eltern, deren fürsorglicher und selbstloser Unterstützung ich mir immer gewiß sein konnte.